

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2002年11月26日  
Date of Application:

出願番号      特願2002-342196  
Application Number:

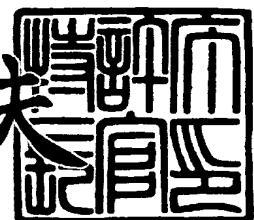
[ST. 10/C] : [JP2002-342196]

出願人      コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2003年 9月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 DKT2525769  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03C 1/498  
B41M 5/26

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 柏木 寛司

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】** 明細書

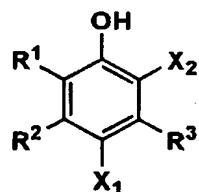
**【発明の名称】** 銀塩光熱写真ドライイメージング材料並びにそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 支持体上に非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を設けてなる銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、シアノ発色性ロイコ染料及び下記一般式（1）で表される化合物の少なくとも1種を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されていることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

**【化 1】**

**一般式(1)**

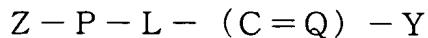


[式中、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、-COOH若しくはその塩、又は2価の連結基を介して結合するアリール基若しくはアルキル基を表す。ただし、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>の少なくとも一方は-COOH若しくはその塩である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基又は2価の連結基を介して結合するアリール基若しくはアルキル基を表す。又、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>はそれぞれ隣接する基同士が結合して環を形成してもよい。]

**【請求項 2】** 支持体上に非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を設けてなる

銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、シアン発色性ロイコ染料及び下記一般式（2）で表される化合物の少なくとも1種を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されていることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

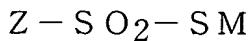
一般式（2）



[式中、Pは酸素原子、硫黄原子又はNH基を表す。Qは酸素原子又は硫黄原子を表す。YはOH基、OM基、SH基、SM基又はNH<sub>2</sub>基を表す。ただし、Mは対イオンを表す。Lは2価の連結基を表す。Zはアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。]

【請求項3】 支持体上に非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を設けてなる銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、シアン発色性ロイコ染料及び下記一般式（3）で表される化合物の少なくとも1種を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されていることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

一般式（3）

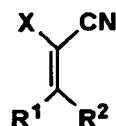


[式中、Zは脂肪族炭化水素基、アリール基又はヘテロ環基を表し、Mは金属原子又は有機カチオンを表す。]

【請求項4】 支持体上に非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を設けてなる銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、シアン発色性ロイコ染料及び下記一般式（4）で表される化合物の少なくとも1種を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されていることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

## 【化2】

## 一般式(4)

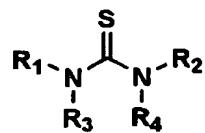


[式中、R<sup>1</sup>は、水酸基又は水酸基の金属塩を表し、R<sup>2</sup>は、アルキル基又はアリール基を表し、Xは電子求引性基を表すか、あるいはR<sup>2</sup>とXは共に電子求引性基を含む環を形成し得る。]

【請求項5】 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、下記一般式(5-1)～(5-3)で表される少なくとも1種の硫黄増感剤

## 【化3】

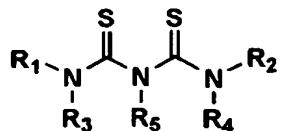
## 一般式(5-1)



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はヘテロ環基を表す。]

## 【化4】

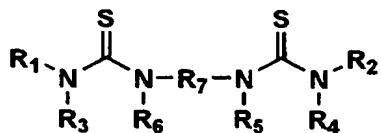
## 一般式(5-2)



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はヘテロ環基を表す。]

## 【化5】

## 一般式(5-3)

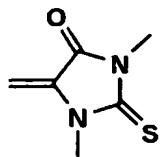


[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、及びR<sub>6</sub>は、独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はヘテロ環基を表す。R<sub>7</sub>は二価の連結基を表す。]

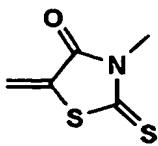
又は下記構造（5-4）、（5-5）若しくは（5-6）で表される核を有する硫黄増感剤

## 【化6】

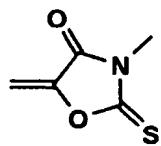
(5-4)



(5-5)



(5-6)

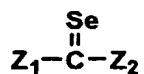


でカルコゲン増感を施されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

**【請求項6】** 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、下記一般式（6-1）及び（6-2）で表される少なくとも1種のセレン増感剤でカルコゲン増感を施していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

## 【化7】

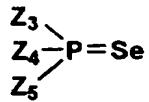
## 一般式(6-1)



[式中、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、 $-NA_1$  ( $A_2$ )、 $-OA_3$ 又は $-SA_4$ を表す。ここで $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。ただし、 $A_1$ 及び $A_2$ は水素原子又はアシル基であってもよい。]

## 【化8】

## 一般式(6-2)

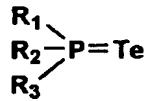


[式中、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub>及びZ<sub>5</sub>はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、-O A<sub>7</sub>、-N A<sub>8</sub> (A<sub>9</sub>)、-S A<sub>10</sub>、-Se A<sub>11</sub>、Y又は水素原子を表す。A<sub>7</sub>、A<sub>10</sub>及びA<sub>11</sub>は脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、水素原子又はカチオンを表し、A<sub>8</sub>及びA<sub>9</sub>は脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は水素原子を表し、Yはハロゲン原子を表す。]

【請求項7】 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、下記一般式(7-1)～(7-6)で表される少なくとも1種のテルル増感剤でカルコゲン増感を施されていることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイミージング材料。

## 【化9】

## 一般式(7-1)

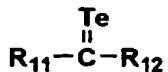


[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、O R<sub>4</sub>、N R<sub>5</sub> (R<sub>6</sub>)、S R<sub>7</sub>、O S i R<sub>8</sub> (R<sub>9</sub>) (R<sub>10</sub>) 又はXを表す。ここで、

R<sub>4</sub>及びR<sub>7</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又はカチオンを表し、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は脂肪族基を表し、Xはハロゲン原子を表す。】

### 【化10】

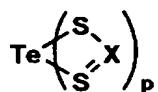
#### 一般式(7-2)



〔式中、R<sub>11</sub>は脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は-NR<sub>13</sub> (R<sub>14</sub>) を表し、R<sub>12</sub>は-NR<sub>15</sub> (R<sub>16</sub>)、-N (R<sub>17</sub>) N (R<sub>18</sub>) R<sub>19</sub>又は-OR<sub>20</sub>を表す。ここで、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>およびR<sub>20</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又はアシル基を表し、R<sub>11</sub>とR<sub>15</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>17</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>18</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>20</sub>、R<sub>13</sub>とR<sub>15</sub>、R<sub>13</sub>とR<sub>17</sub>、R<sub>13</sub>とR<sub>18</sub>およびR<sub>13</sub>とR<sub>20</sub>は結合して環を形成してもよい。〕

### 【化11】

#### 一般式(7-3)

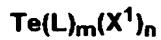


〔式中、Xは同じか又は異なるCOR、CSR、CN(R)<sub>2</sub>、CR、P(R)<sub>2</sub>又はP(OR)<sub>2</sub>基 (Rは、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20の

アルケニル基、单環系又は縮合環系における炭素数6～10の炭素環式又はヘテロ環式アリール基である。)を表し、それらの基は基中の前記炭素原子又は燐原子を介して二個の硫黄原子に結合されている。pは2又は4である。】

### 【化12】

#### 一般式(7-4)



〔式中、Lは中性ルイス塩基から誘導された同じか又は異なる配位子を表す。X<sup>1</sup>は、同じか又は異なるハロゲン原子、OCN、SCN、S<sub>2</sub>CN(R)<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>COR、S<sub>2</sub>CSR S<sub>2</sub>P(OR)<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>P(R)<sub>2</sub>、SeCN、TeCN、CN、SR、OR、N<sub>3</sub>、アルキル基、アリール基又はO<sub>2</sub>CR基(Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、单環系又は縮合環系における炭素数6～10の炭素環式又はヘテロ環式アリール基である。)を表す。mは0、1、2又は4であり、nは2又は4である。但し、mが0又は2である場合にnは2又は4であることを条件とする。しかし、mが0又は2である場合、nは2又は4であり、mが1又は4である場合、nは2である。〕

## 【化13】

## 一般式(7-5)



[式中、 $X^2$ は、ハロゲン原子、OCN、SCN、 $S_2CN(R)_2$ 、 $S_2COR$ 、 $S_2CSR S_2P(OR)_2$ 、 $S_2P(R)_2$ 、SeCN、TeCN、CN、SR、OR、 $N_3$ 、アルキル基、アリール基又は $O_2CR$ 基を表す。ここで、Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、単環系又は縮合環系における炭素数6～10の炭素環式又はヘテロ環式アリール基である。 $R'$ はアルキル又はアリール基を表す。]

## 【化14】

## 一般式(7-6)



[式中、 $R_{31}$ 及び $R_{32}$ は同じであっても異なっていてもよく、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $-(C=Y')R_{33}$ を表す。 $R_{33}$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $NR_{34}(R_{35})$ 、 $OR_{36}$ 又は $SR_{37}$ を表し、 $Y'$ は酸素原子、硫黄原子又は $NR_{38}$ を表す。 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ および $R_{38}$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表し、nは1又は2を表す。]

**【請求項8】** 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、下記一般式（8）の金増感剤で化学増感を施されていることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

一般式（8）  $Au\text{ (III)} L' r Y q$

[式中、 $L'$  は、同じか又は異なる配位子を表し、各配位子は金との結合を形成することが可能な少なくとも1個のヘテロ原子を含み、 $Y$ はアニオンであり、 $r$ は1～8の整数であり、 $q$ は0～3の整数である。]

**【請求項9】** 銀塩光熱写真ドライイメージング材料を熱現像処理後に得られた銀画像の光学濃度0.5、1.0、1.5および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^* u^* v^*$ ) 色空間の横軸を $u^*$ 、縦軸を $v^*$ とする二次元座標に、上記各光学濃度での $u^*$ 、 $v^*$ を配置し作成した線形回帰直線の決定係数 $R^2$ が0.998以上1.000以下であり、かつ当該線形回帰直線の縦軸との交点の $v^*$ 値が-5以上5以下であること、かつ傾き( $v^*/u^*$ )が0.7以上2.5以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

**【請求項10】** 請求項1乃至9のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する画像記録方法において、縦マルチ型レーザ光走査露光機により画像露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

**【請求項11】** 請求項1乃至9のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料画像記録を行った後に画像を形成する画像形成方法において、有機溶剤を40～4500 ppm含有している状態で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、低カブリ、高感度かつ最高濃度が高く、色調が良好でしかも迅速熱現像適性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法に関する。

##### 【0002】

### 【従来の技術】

近年、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、環境保全や省スペース化の観点からも処理廃液の低減が強く望まれている。その為、レーザ・イメージヤーやレーザ・イメージセッターのような効率的な露光が可能で、かつ高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされてきている。

### 【0003】

上記光熱写真材料に係る技術として、例えば、米国特許第3, 152, 904号明細書、同3, 487, 075号明細書、又はD. H. クロスタベール (K. L. o s t e r b o e r) による「ドライシルバー写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁、1991) 等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀及び還元剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料（以下、熱現像感光材料、あるいは単に感光材料ともいう）が知られている。この銀塩光熱写真ドライイメージング材料では、溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる利点を有している。

### 【0004】

通常、医用感光材料の画像診断においては、現像により形成される銀色調が、画質の良否を決定する重要な因子である。銀塩光熱写真ドライイメージング材料中には、銀イオン還元剤、銀イオンと錯体を形成する化合物、及びハロゲン化銀粒子表面に生成するカブリの元となる微小な銀核を漂白する化合物などが含有されており、現像銀形状の制御及び熱現像後のその画像維持は容易ではない。即ち、感光材料を熱現像した直後の銀色調ばかりでなく、熱現像前の長期保存時や熱現像後の画像保存時の色調変化も軽減しなければならない。従来、現像銀形状のコントロールによりこれらの改良が試みられている。例えば、ハロゲン化銀粒子や脂肪酸銀塩結晶の粒径を小さくし、熱現像時の「勢力範囲」を特定の範囲に制

御して、高湿度雰囲気下での「色調」変化を軽減する方法が開示されている（例えば、特許文献1、2参照。）。

#### 【0005】

又、脂肪酸銀塩結晶構造の工夫により熱現像性を活性化することによる改良方法が提案されている（例えば、特許文献3、4参照。）が、いずれの方法も安定な銀色調を実現する上では不十分なレベルであるといわざるを得ない。又、熱現像時の酸化還元反応により、黄色の化合物をイメージサイズに生成するロイコ化合物を、特定の銀イオン還元剤との組み合わせで用いる方法が開示されている（例えば、特許文献5参照。）。しかしながら、特許文献5に記載の技術は、前述の現像銀形状を制御する技術に比較し、色調の改良度に関しては優れているが、生成した色素が不安定で、更に、ハロゲン化銀に悪影響を及ぼすためか、長期保存時や画像保存時のカブリ及び色調変化が劣化することが多い。

#### 【0006】

又、貴重な資源である銀を有効利用する観点から、同一銀付の感光材料において最高濃度を高める努力を続けなければならない。このための基本的な技術思想は、同一銀量において、ひとつひとつの現像銀を小さくすることであり、感光性ハロゲン化銀粒子の粒径を小さくすることに他ならない、即ち所謂増感技術の併用が必須となる。しかし、ひとつひとつの現像銀が小さくなると光学散乱や吸収の程度が変化し、銀色調が変化する。つまり、最高濃度を高めること、増感、そして色調を両立させる新たな技術が必要であった。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平10-282601号公報

#### 【0008】

##### 【特許文献2】

特開2001-109100号公報

#### 【0009】

##### 【特許文献3】

特開2002-23303号公報

**【0010】****【特許文献4】**

特開2002-49119号公報

**【0011】****【特許文献5】**

特開2002-169249号公報

**【0012】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、低カブリ、高感度で最高濃度が高く、かつ長期間保存したときのカブリ濃度の上昇が抑制され、しかも画像色調に優れ、更に迅速熱現像適性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することにある。

**【0013】****【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は以下の手段によって達成される。

**【0014】**

(1) 支持体上に非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を設けてなる銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、シアン発色性ロイコ染料及び前記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されていることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

**【0015】**

(2) 支持体上に非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を設けてなる銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、シアン発色性ロイコ染料及び前記一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されていることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材

料。

### 【0016】

(3) 支持体上に非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を設けてなる銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、シアン発色性ロイコ染料及び前記一般式

(3) で表される化合物の少なくとも1種を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されていることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

### 【0017】

(4) 支持体上に非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を設けてなる銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、シアン発色性ロイコ染料及び前記一般式

(4) で表される化合物の少なくとも1種を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されていることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

### 【0018】

(5) 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、前記一般式(5-1)～(5-3)で表される少なくとも1種の硫黄増感剤又は前記構造(5-4)、(5-5)若しくは(5-6)で表される核を有する硫黄増感剤でカルコゲン増感を施していることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

### 【0019】

(6) 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、前記一般式(6-1)及び(6-2)で表される少なくとも1種のセレン増感剤でカルコゲン増感を施していることを特徴とする(1)乃至(5)のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

### 【0020】

(7) 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、前記一般式(7-1)～(7-6)で表される少なくとも1種のテルル増感剤でカルコゲン増感を施していること

を特徴とする（1）乃至（6）のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

#### 【0021】

（8） 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、前記一般式（8）の金増感剤で化学増感を施されていることを特徴とする（1）乃至（7）のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

#### 【0022】

（9） 銀塩光熱写真ドライイメージング材料を熱現像処理後に得られた銀画像の光学濃度0.5、1.0、1.5および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^* u^* v^*$ ) 色空間の横軸を $u^*$ 、縦軸を $v^*$ とする二次元座標に、上記各光学濃度での $u^*$ 、 $v^*$ を配置し作成した線形回帰直線の決定係数 $R^2$ が0.998以上1.000以下であり、かつ当該線形回帰直線の縦軸との交点の $v^*$ 値が-5以上5以下であること、かつ傾き $(v^*/u^*)$ が0.7以上2.5以下であることを特徴とする（1）乃至（8）のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

#### 【0023】

（10） （1）乃至（9）のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する画像記録方法において、縦マルチ型レーザ光走査露光機により画像露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

#### 【0024】

（11） （1）乃至（9）のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料画像記録を行った後に画像を形成する画像形成方法において、有機溶剤を40～4500 ppm含有している状態で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

#### 【0026】

本発明に係るロイコ染料は画像色調調整剤として働き、好ましくは約80～2

00℃の温度で約0.5~30秒間加熱した時に酸化されて着色形態になるいずれの無色又は僅かに着色した化合物でよく、銀イオンにより酸化して色素を形成するいずれのロイコ染料を本発明で用いることもできる。pH感受性を有しかつ着色状態に酸化できる化合物は有用である。

### 【0027】

代表的なロイコ染料は例えば、ビフェノールロイコ染料、フェノールロイコ染料、インドアリニリンロイコ染料、アクリル化アジンロイコ染料、フェノキサジンロイコ染料、フェノジアジンロイコ染料およびフェノチアジンロイコ染料等が挙げられる。又、有用なものは、米国特許第3,445,234号、同第3,846,136号、同第3,994,732号、同第4,021,249号、同第4,021,250号、同第4,022,617号、同第4,123,282号、同第4,368,247号、同第4,461,681号の各明細書、及び特開昭50-36110号、特開昭59-20683.1号、特開平5-204087号、特開平11-231460号、特開2002-169249号、特開2002-236334号等の各公報に開示されているロイコ染料である。

### 【0028】

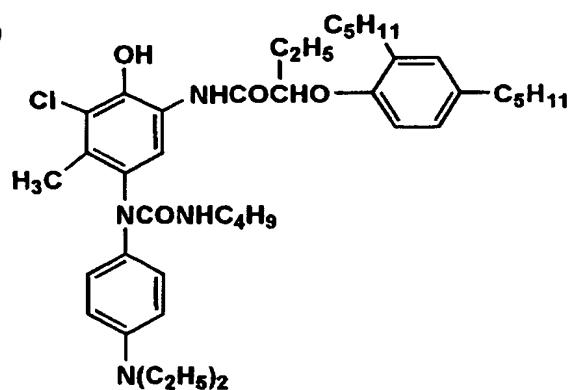
所定の色調に調整するために種々の色のロイコ染料を単独使用又は複数の種類の併用をすることが好ましい。特に、本発明に用いられる染料はシアンに発色するロイコ染料であり、同じシアンに発色するならば、構造が異なるロイコ染料でも単独使用又は併用することができる。発色濃度は現像銀自身による色調との関係で適切に調整することが好ましい。本発明では、0.01~0.05の反射光学濃度又は0.005~0.03の透過光学濃度を有するように発色させ下記する好ましい色調範囲の画像になるように色調を調整することが好ましい。添加方法としては、水に分散したり、有機溶媒に溶解して感光層用塗布液や、その隣接層用塗布液に含有させて、これらの層に含有させることができる。有機溶媒は、メタノールやエタノール等のアルコール類やアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、トルエンやキシレン等の芳香族系を任意に選択することができる。使用量は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-2}$ ~10モルの範囲が適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ~1.5モルである。特に本発明に好ましいシアン発色するロイコ染

料の具体例は、上述した特開平5-204087号公報、特開平11-231460号公報に記載されている。構造式を下記に列挙するが、これらに限定されるものではない。

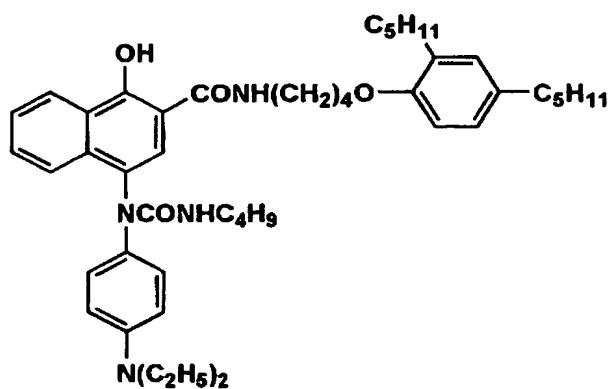
【0029】

【化15】

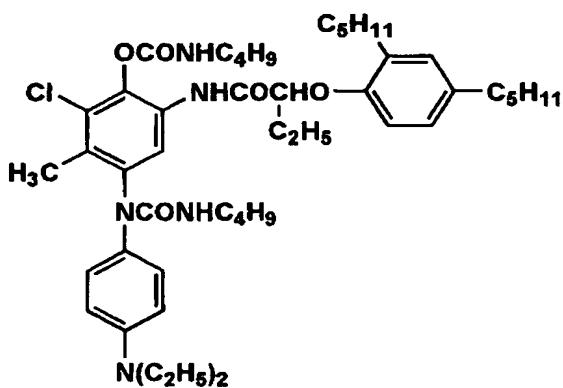
(CA-1)



(CA-2)



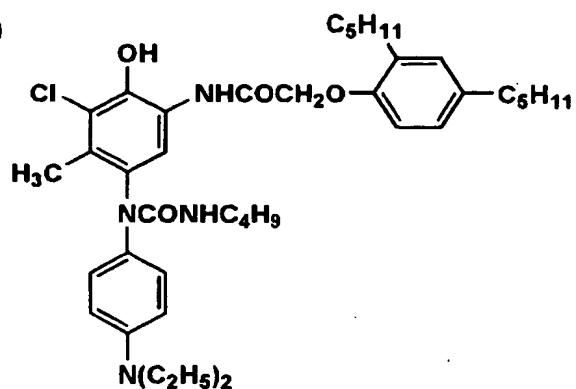
(CA-3)



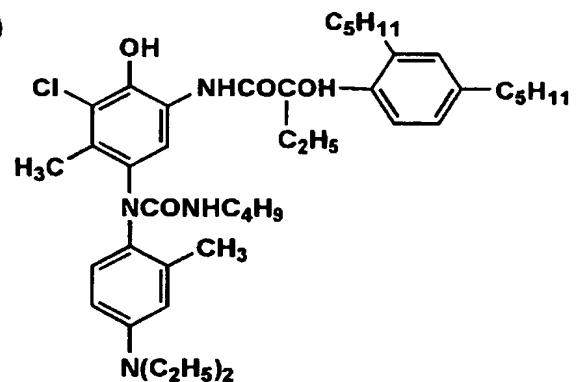
【0030】

【化16】

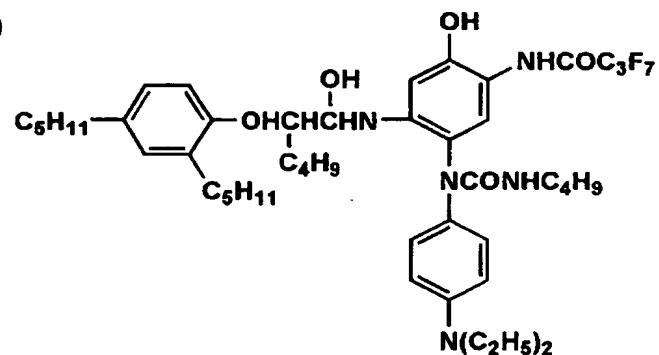
(CA-4)



(CA-5)



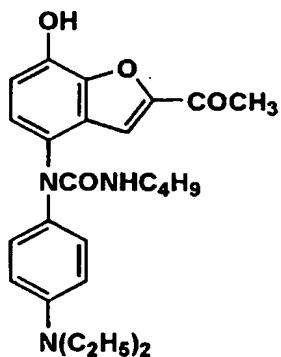
(CA-6)



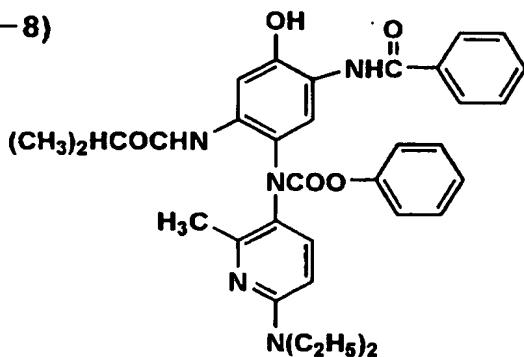
【0031】

【化17】

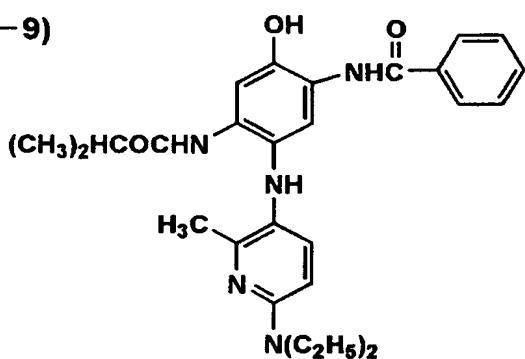
(CA-7)



(CA-8)



(CA-9)



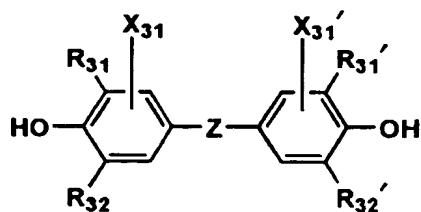
【0032】

又、必要に応じて黄色発色性ロイコ染料を併用することが好ましい。好ましい染料構造としては、下記一般式 (A) で表される。

【0033】

## 【化18】

一般式(A)



## 【0034】

一般式(A)において、Zは-S-基又は-C(R<sub>33</sub>)(R<sub>33'</sub>)-基を表し、R<sub>33</sub>、R<sub>33'</sub>は、各々水素原子又は置換基を表す。R<sub>33</sub>、R<sub>33'</sub>の表す置換基としては、例えば、アルキル基、(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル等の各基)、アルケニル基(ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、イソヘキセニル、シクロヘキセニル、ブテニリデン、イソペンチリデン等の各基)、アルキニル基(エチニル、プロピニリデン等の各基)、アリール基(フェニル、ナフチル等の各基)、ヘテロ環基(フリル、チエニル、ピリジル、テトラヒドロフラニル等の各基)等の他、ハロゲン原子、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、ニトロ、アミノ、アシルアミノ、スルホニルアミノ、スルホニル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、スルホ等の各基が挙げられる。R<sub>33</sub>、R<sub>33'</sub>として好ましくは水素原子又はアルキル基である。

## 【0035】

R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>31'</sub>、R<sub>32'</sub>は、各々置換基を表すが、置換基としては、一般式(A)のR<sub>33</sub>、R<sub>33'</sub>の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

## 【0036】

R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>31'</sub>、R<sub>32'</sub>として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基等であるが、アルキル基が更に好ましい

。

### 【0037】

アルキル基上の置換基としては、上記R<sub>33</sub>、R<sub>33'</sub>の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

### 【0038】

R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>31'</sub>、R<sub>32'</sub>として更に好ましくは、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、1-メチルーシクロヘキシル等の3級アルキル基である。

### 【0039】

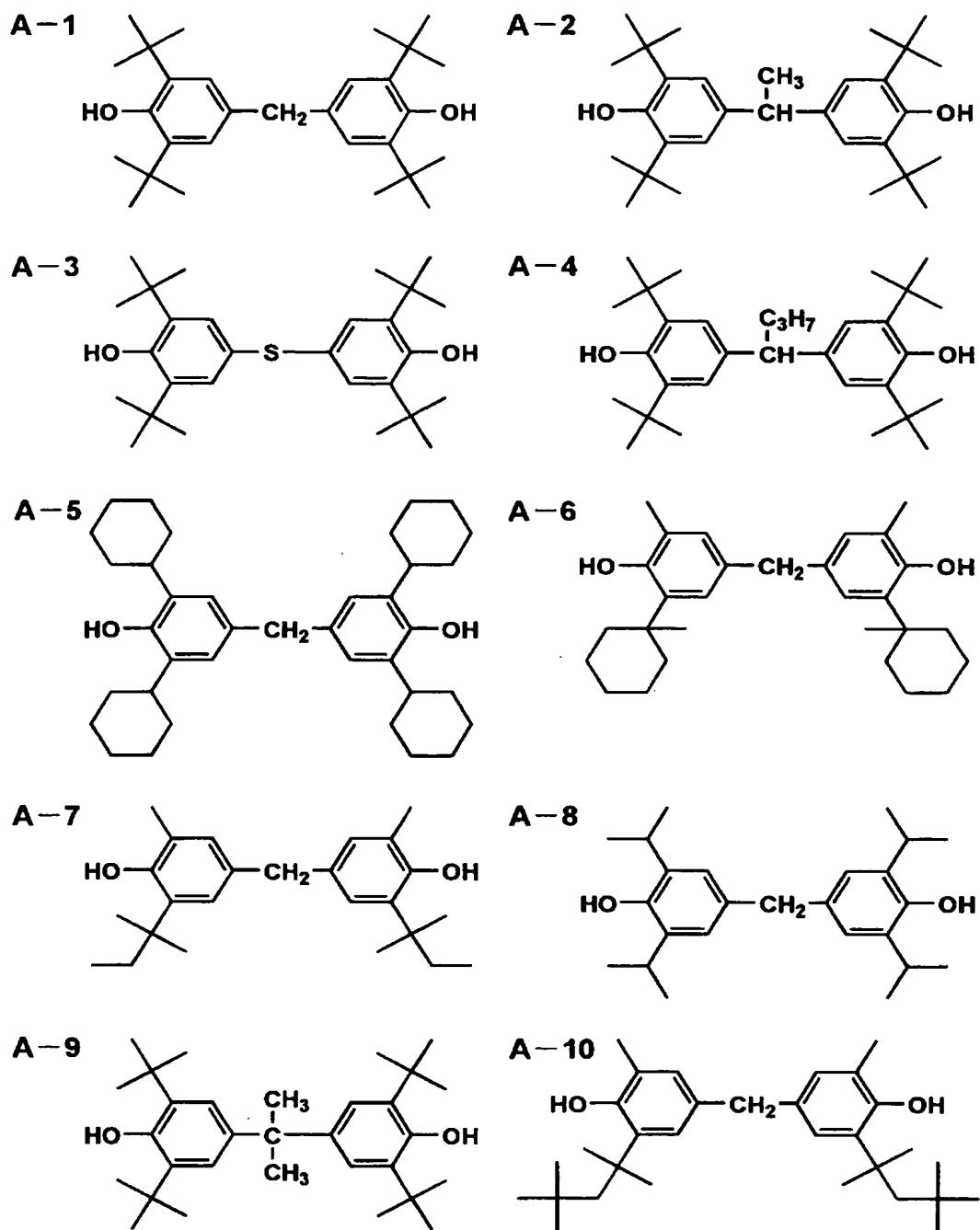
X<sub>31</sub>、X<sub>31'</sub>は、各々水素原子又は置換基を表すが、置換基としては、上記R<sub>33</sub>、R<sub>33'</sub>の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

### 【0040】

以下に、一般式(A)で表される黄色発色性ロイコ染料の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 【0041】

## 【化19】



## 【0042】

好ましい添加形態及び添加量については、上述したシアン発色性ロイコ染料の好ましい範囲と同一である。

### 【0043】

次に本発明に係る一般式（1）～（4）で表される化合物について説明する。これらはカブリ抑制剤として効果が認められる。本発明においては、前記一般式（1）～（4）から選ばれる少なくとも1種を銀塩光熱写真ドライイメージング材料に含有されるが、一般式（1）～（4）から選ばれる複数種を併用すると更に好ましい効果が得られる場合が多い。銀塩光熱写真ドライイメージング材料中に含有される層に特に制限は無いが、好ましくは支持体から見て感光性層と同一側の層に含有されることが好ましく、更に好ましくは、感光性層である。

### 【0044】

本発明に係る一般式（1）の化合物について説明する。

一般式（1）において、 $X_1$ 及び $X_2$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、 $-COOH$ 若しくはその塩、又は2価の連結基を介して結合するアリール基若しくはアルキル基を表す。ただし、 $X_1$ 及び $X_2$ の少なくとも一方は $-COOH$ 若しくはその塩である。 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基又は2価の連結基を介して結合するアリール基、ヘテロ環基若しくはアルキル基を表す。又、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ はそれぞれ隣接する基同士が結合して環を形成してもよい。前記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基はそれぞれ置換基を有していても良い。又、 $R^1$ ～ $R^3$ のいずれかの基が2価の連結基を介してアリール基又はヘテロ環基に結合していることが好ましい。

### 【0045】

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等が挙げられる。アルキル基としては、直鎖又は分岐でもよく、炭素数1～30であることが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $t$ -ブチル基、オクチル基、ドデシル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、例えばシクロヘキシル基が挙げられる。アルケニル基としては、直鎖、分岐、いずれかで炭素数1～30であることが好ましく、例えば、プロペニル基、ブテン基、ノネニル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチ

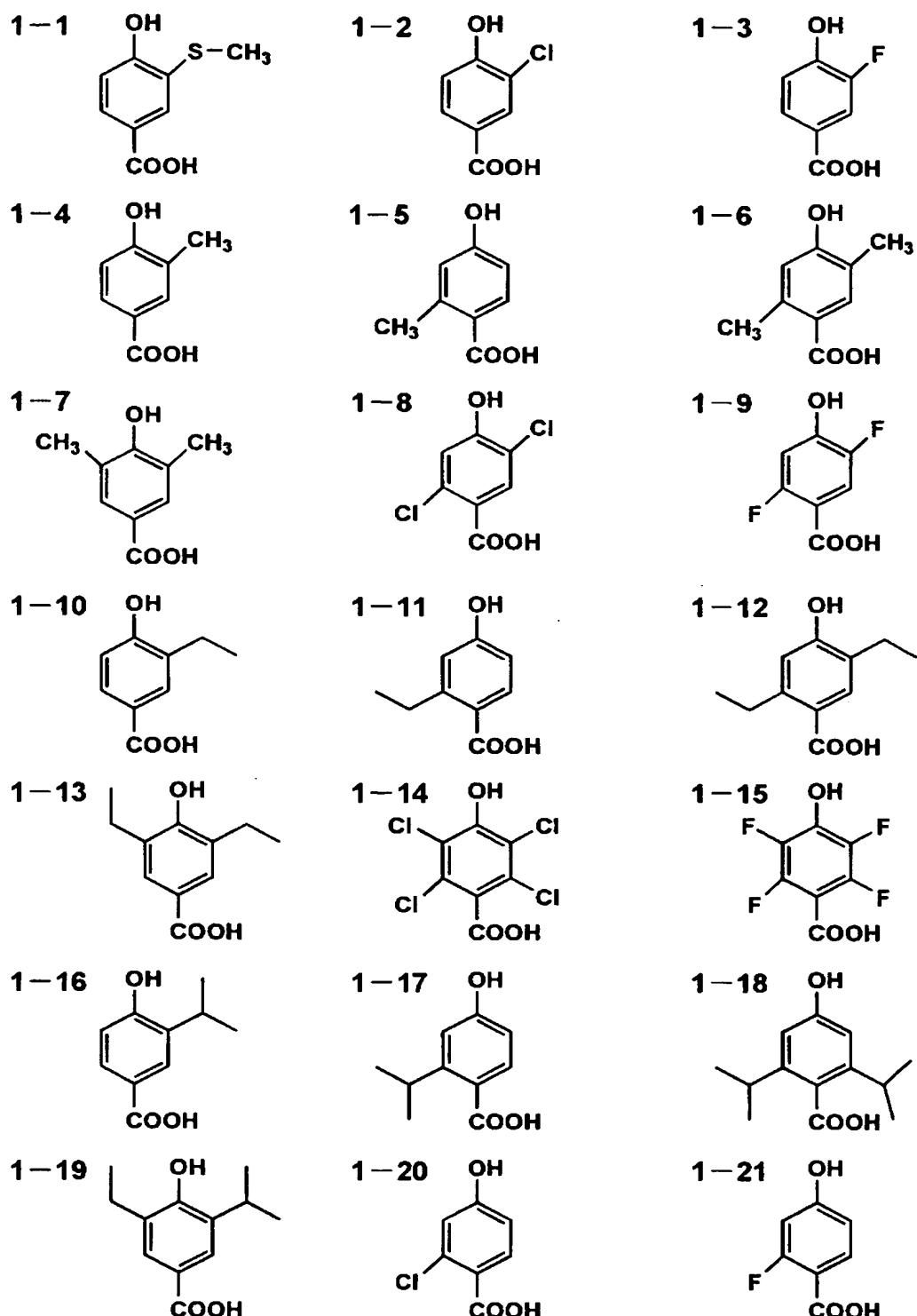
ル基等が挙げられ、これらは置換基を有してもよく、置換基としては、例えばハロゲン原子、アルキル基、スルホニル基、アミド基、カルボキシル基等の基があげられる。ヘテロ環基としては、テトラヒドロピラニル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、オキサジアゾリル基等を挙げることができる。又、ヘテロ環基が置換基を有する場合、置換基としては少なくとも1つ電子吸引性の基を含むことが好ましい。

【0046】

以下に代表的な化合物例を挙げる。

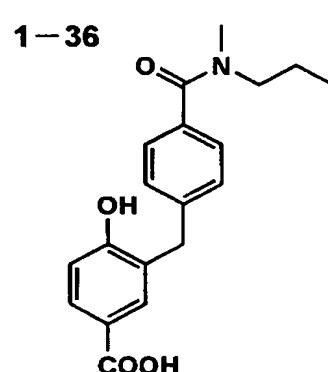
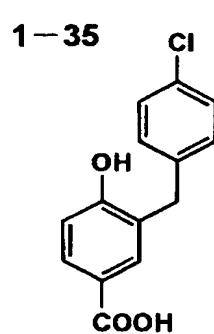
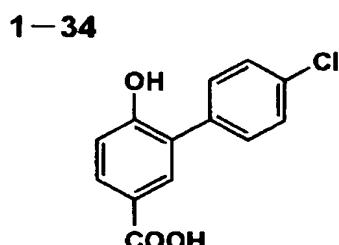
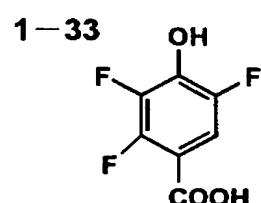
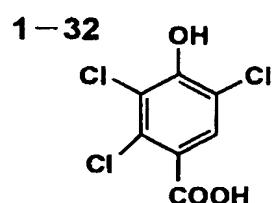
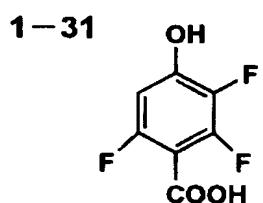
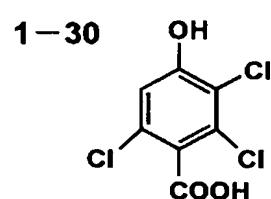
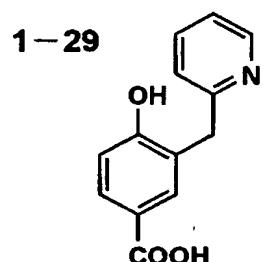
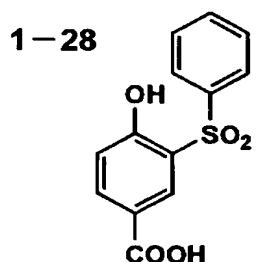
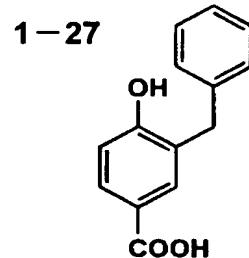
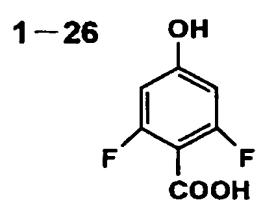
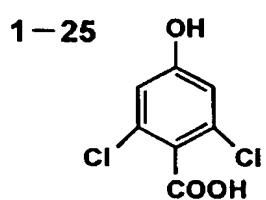
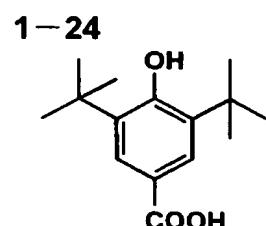
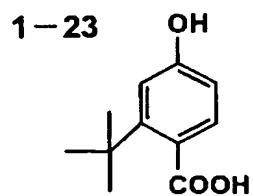
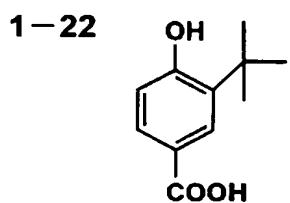
【0047】

【化20】



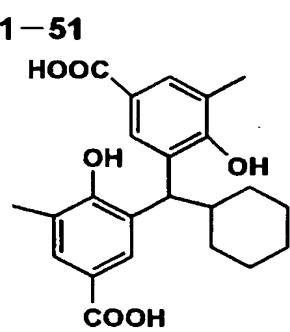
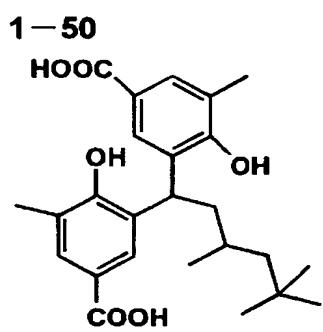
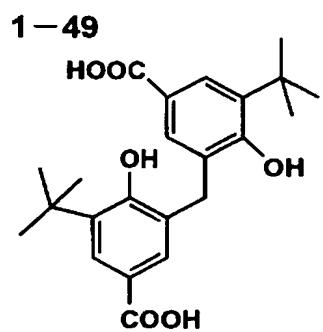
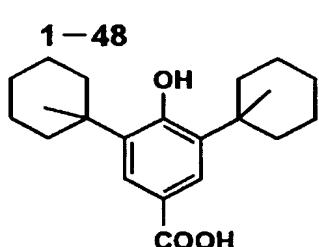
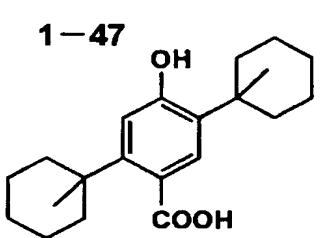
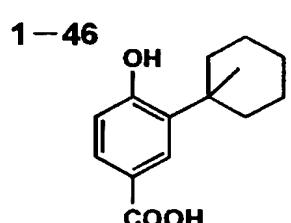
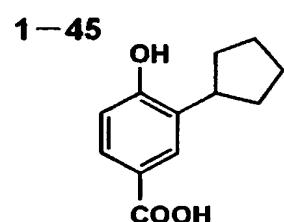
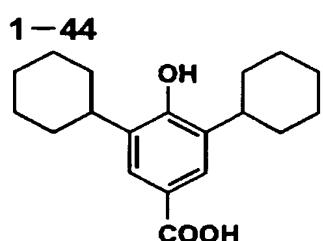
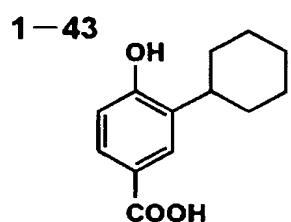
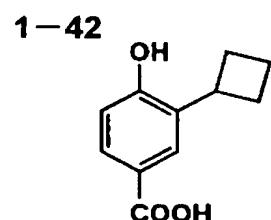
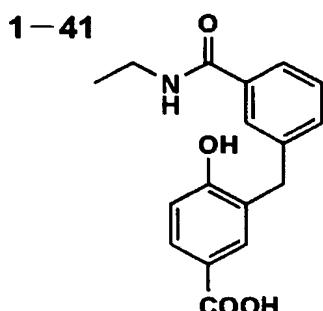
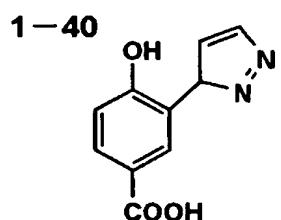
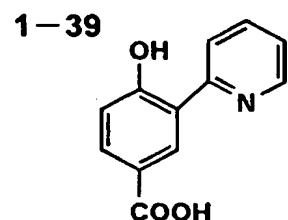
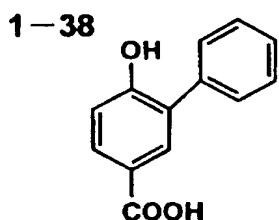
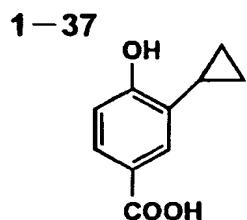
【0048】

【化21】



【0049】

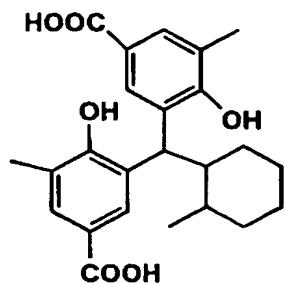
【化22】



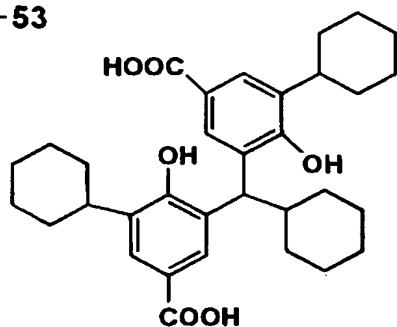
【0050】

【化23】

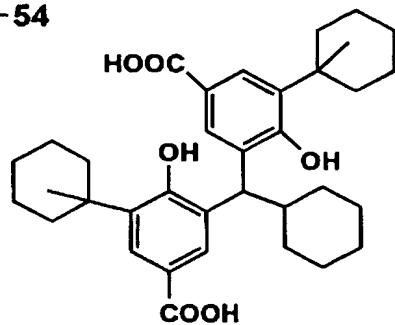
1-52



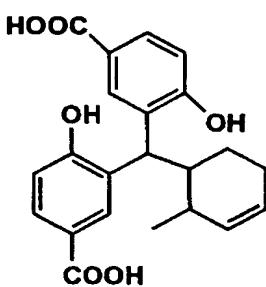
1-53



1-54

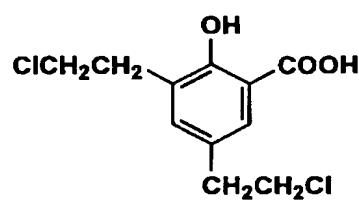
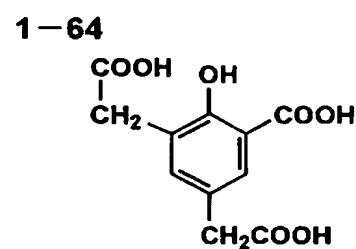
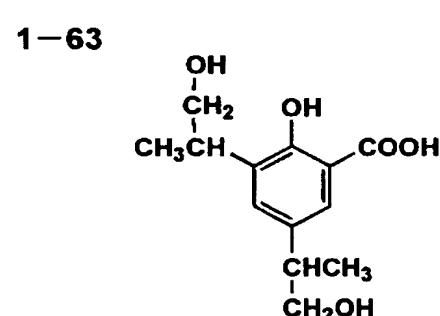
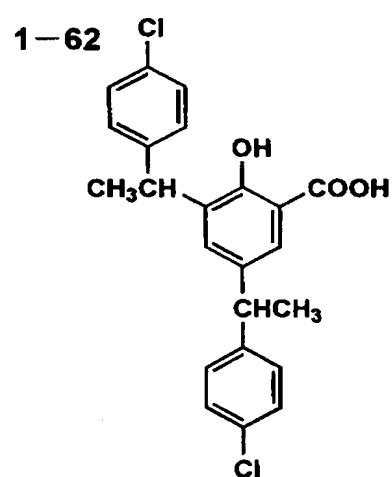
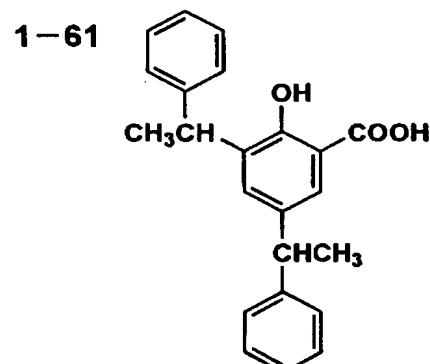
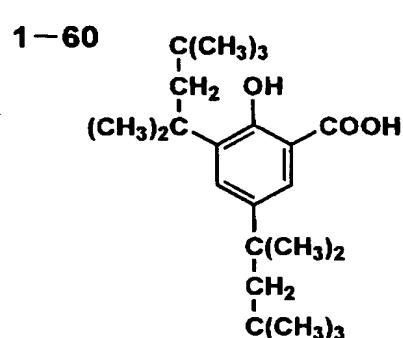
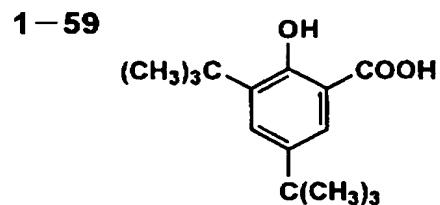
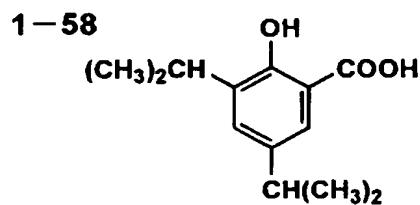
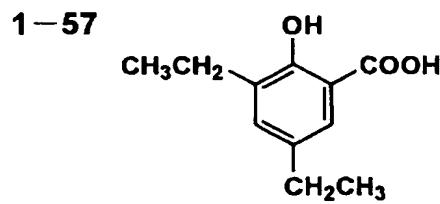
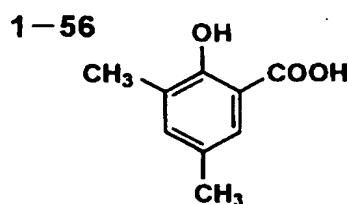


1-55



【0051】

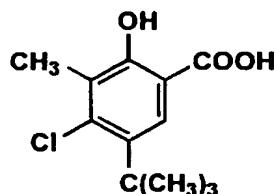
【化24】



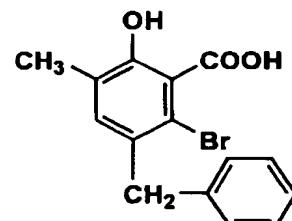
【0052】

## 【化25】

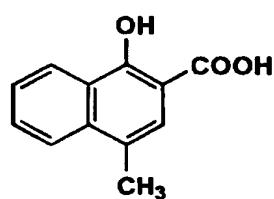
1-66



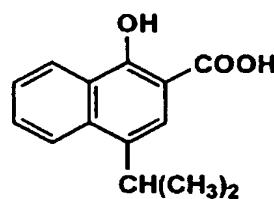
1-67



1-68



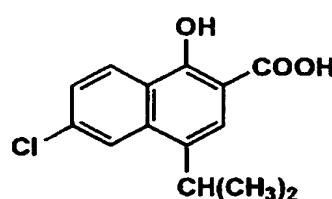
1-69



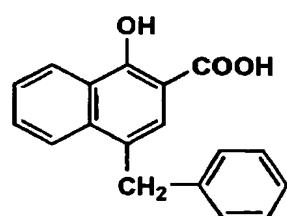
1-70



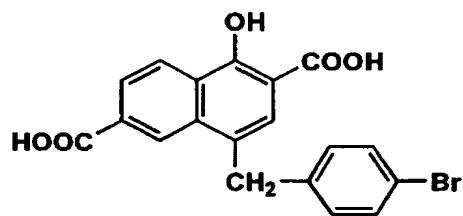
1-71



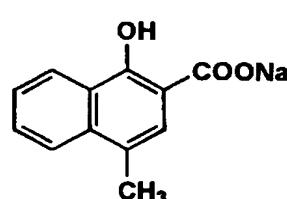
1-72



1-73



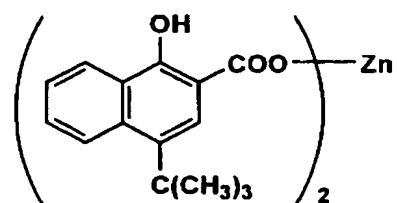
1-74



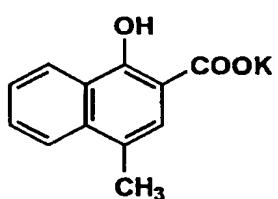
## 【0053】

【化26】

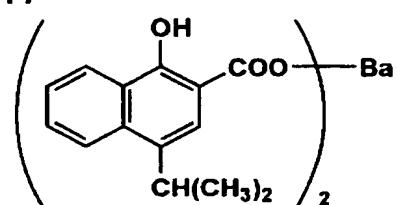
1-75



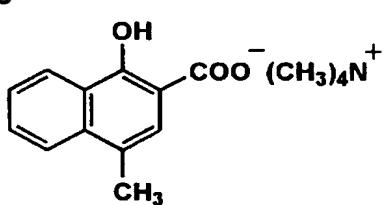
1-76



1-77



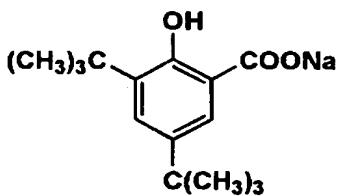
1-78



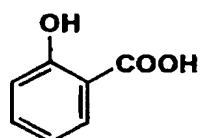
1-79



1-80



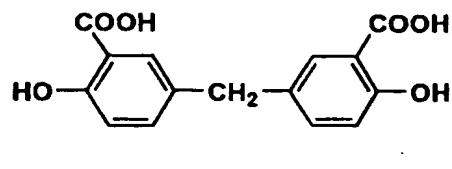
1-81



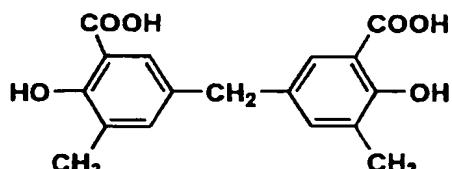
【0054】

【化27】

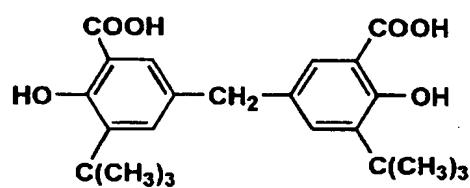
1-82



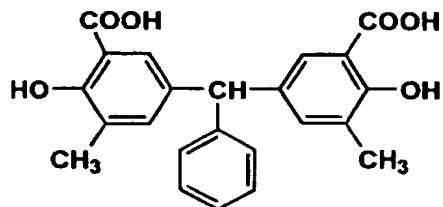
1-83



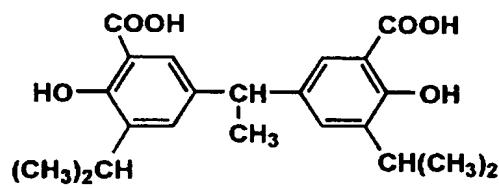
1-84



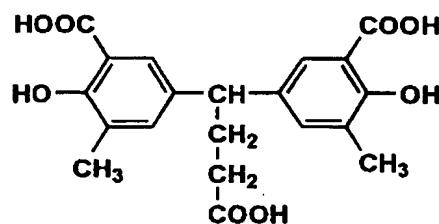
1-85



1-86



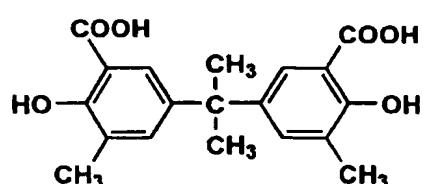
1-87



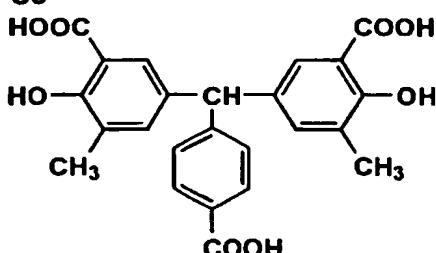
【0055】

【化28】

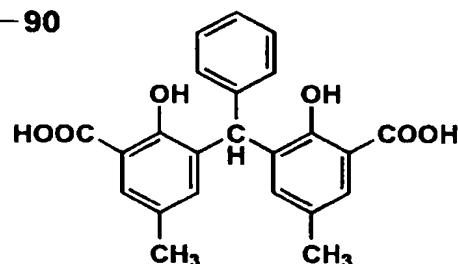
1-88



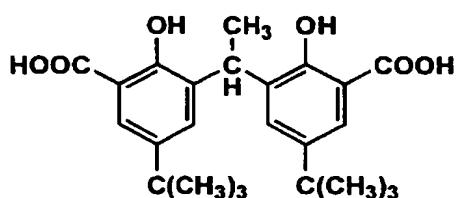
1-89



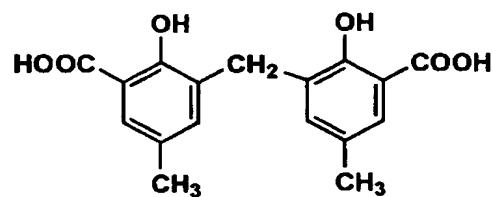
1-90



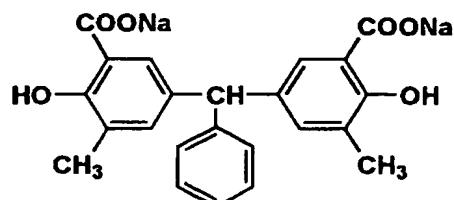
1-91



1-92



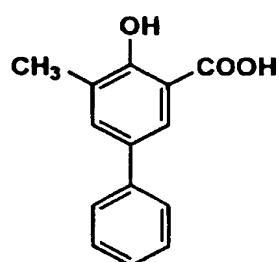
1-93



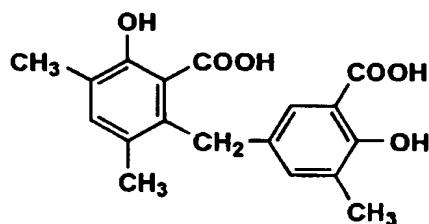
【0056】

## 【化29】

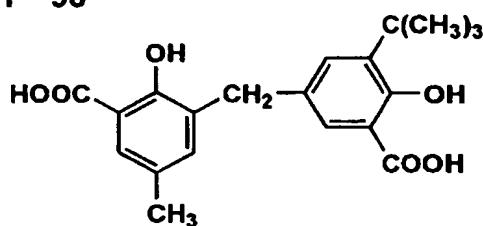
1-94



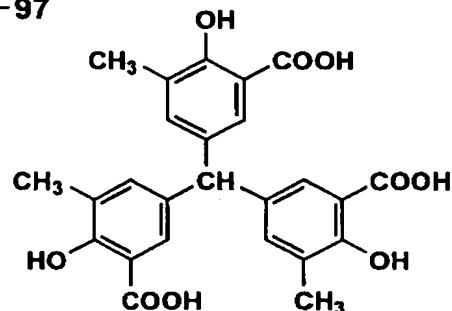
1-95



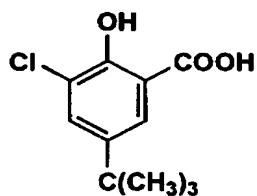
1-96



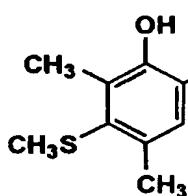
1-97



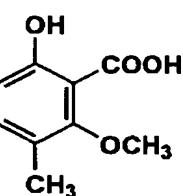
1-98



1-99



1-100



## 【0057】

次いで、一般式（2）で表される化合物について順次説明する。

前記一般式（2）において、Pは酸素原子、硫黄原子又はNH基を表す。Qは酸素原子又は硫黄原子を表す。YはOH基、OM基、SH基、SM基又はNH<sub>2</sub>基を表す。ただし、Mは対イオンを表す。Lは2価の連結基を表す。Zはアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

## 【0058】

一般式（2）で表される化合物の添加量は、銀1モル当たり0.001モル以

上、0.2モル以下用いることが好ましく、更に好ましくは銀1モル当たり0.001モル以上0.1モル以下、特に好ましくは0.005モル以上0.05モル以下用いることである。

### 【0059】

前記一般式(2)で表される化合物について、更に詳細に説明する。

前記一般式(2)において、—(C=Q)—Yで表される置換基の好ましい組み合わせは、カルボキシ基、カルボン酸塩、チオカルボキシ基、チオカルボン酸塩、ジチオカルボキシ基、ジチオカルボン酸塩、カルバモイル基である。Mは対イオンを表し、対イオンの例としては、無機あるいは有機のアンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン)、アルカリ金属イオン(例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン)、その他の金属イオン(例えば、アルミニウムイオン、バリウムイオン、亜鉛イオン)が挙げられる。対イオンとしては、イオン性ポリマー、あるいは逆電荷を有する他の有機化合物、あるいは金属錯イオン(例えば、ヒドロキソペンタアクアアルミニウム(III)イオン、トリス(2,2'-ビピリジン)鉄(II)イオン)も挙げができる。又、分子内の他の置換基と分子内塩を形成していくても良い。好ましいものは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンであるが、より好ましいものはナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンである。

### 【0060】

Lで表される連結基は、好ましくは1~4原子分、更に好ましくは1又は2原子分の長さの二価の連結基であり、更に置換基を有していてもよい。好ましい例としては、—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、—CH(CH<sub>3</sub>)—、—CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>—などを挙げができる。特に好ましくは—CH<sub>2</sub>—である。

### 【0061】

Zはアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。Zで表されるアルキル基は、直鎖、分岐、環状又はこれらの組み合わせのアルキル基であり、好ましくは炭素数1~40、より好ましくは1~30、さらに好ましくは1~25である。

例えば、メチル、エチル、アリル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、sec-ペンチル、イソペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、tert-オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、ペンタデシル、ノナデシル、イコシル、ドコシル、2-ヘキシルデシル、2-エチルヘキシル、6-メチル-1-(3-メチルヘキシル)ノニル、ベンジル等の各基が挙げられる。

### 【0062】

Zで表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては既知のいかなる基であっても構わないが、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子）、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む、例えばモルホリノ基）、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、カルバゾイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、ニトロ基、（アルキル又はアリール）スルホニル基、スルファモイル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、カルボキシル基又はその塩、スルホ基又はその塩、リン酸基、ヒドロキシ基、4級アンモニウム基等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。例として、アリールオキシアルキル基、アルコキシアルキル基、ポリアルキレンオキシアルキル基（例えば、ヒドロキシエトキシエチル基、エトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基等）、アルキルチオアルキル基（例えば、エチルチオエチル基等）などを挙げることができる。

### 【0063】

Zで表されるアリール基は単環又は縮合環のアリール基であり、好ましくは炭

素数6～20、より好ましくは6～16、さらに好ましくは6～10であり、フェニル基又はナフチル基が好ましい。Zで表されるアリール基は置換基を有してもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさない置換基であればどのような基でも構わないが、例えば、前述のアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。アリール基上の置換基の好ましい置換位置は2一位であり、置換基がP、Q又はYと共に銀イオンと錯体を形成可能であることが好ましい。置換基及び置換位置の好ましい例としては、2-カルボキシ基、2-カルバモイル基、2-チオカルボキシ基、2-ジチオカルボキシル基などを挙げることができる。

#### 【0064】

Zで表されるヘテロ環基は、ヘテロ環が窒素、酸素および硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を1個以上含む、5～7員の飽和又は不飽和の単環又は縮合環であるものが好ましい。ヘテロ環の例としては、好ましくはピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、フタラジン、トリアジン、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、チアシアゾール、トリアゾール等が挙げられ、さらに好ましくはピリジン、キノリン、ピリミジン、チアシアゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくは、ピリジン、キノリン、ピリミジンである。Zで表されるヘテロ環基は置換基を有してもよく、例えば前述のアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。

#### 【0065】

Zは、好ましくは、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ポリエチレンオキシ基であり、更に好ましくは、フェニル基、置換フェニル基であり、特に好ましくは、2-アルキルフェニル基、2,4-ジアルキルフェニル基、2-カルボキシフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、2-チオカルボキシフェニル基である。又、Zの置換基として、写真用素材で公知のいわゆるバラスト基や、銀塩への吸着基、水溶性を付与する基を有していてもよい。置換基どうしが結合してビス型、トリス型、テトラキス型を形成してもよく、互いに重合してポリマーを形成してもよい。

#### 【0066】

前記一般式(2)で表される化合物は、水又は適当な有機溶媒、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール等）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン等）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブ等に溶解して用いることができる。又、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクロレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどの高沸点有機溶媒と、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を調製して用いることができる。あるいは、固体分散法として知られている方法によって、一般式(2)で表される化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

#### 【0067】

一般式(2)で表される化合物は、支持体に対して有機銀塩を含有する感光性層面側のいずれの層に添加してもよいが、特に、有機銀塩を含有する層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

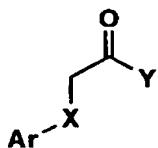
#### 【0068】

本発明においては、前記一般式(2)で表される化合物が、下記一般式(2A)で表される場合であり、更に好ましくは下記一般式(2B)で表される場合である。

#### 【0069】

#### 【化30】

#### 一般式(2A)



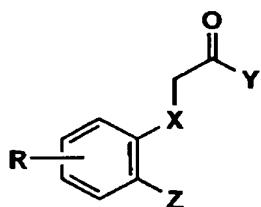
#### 【0070】

一般式（2A）において、Arはアリール基、XはO又はSであり、YはNH<sub>2</sub>、OH又はO-M<sup>+</sup>である。なお、Mは金属原子を表す。Arで表されるアリール基は好ましくは置換基を有するフェニル基である。該フェニル基には種々の置換が可能である。非限定的な置換基として、アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、iso-プロピル等）、アルケニル基、アルカリール基（例えば、p-トリル）、アラルキル基（例えば、ベンジル）、カルボン酸基又はカルボン酸エステル基（例えば、C(O)OH、C(O)O-R<sup>1</sup>）、アミド基及び窒素置換アミド基（例えば、C(O)NH<sub>2</sub>、C(O)NHR<sup>1</sup>、C(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>）、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ等）、シアノ基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基が挙げられる。フェニル基には1つ以上の置換基が存在することも考慮する。この種の化合物並びにそれらの調製及び導入方法は有機化学分野の通常の知識を有する者に知られている。多くが商業的に入手可能である。なお、R<sup>1</sup>は置換基であり、好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基である。

## 【0071】

## 【化31】

## 一般式(2B)



## 【0072】

一般式（2B）において、X及びYは上記一般式（2A）のそれらと同義であり、好ましくは、Rは水素、炭素原子数1～10、好ましくは炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～10、好ましくは炭素原子数1～6のアルコキシ基である。好ましくは、ZはH、COOH又はCONH<sub>2</sub>である。

**【0073】**

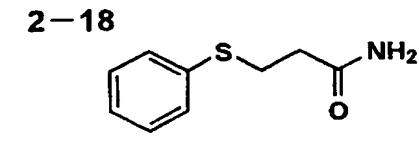
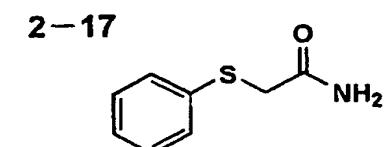
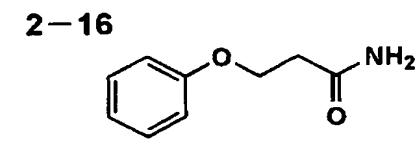
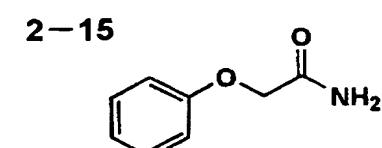
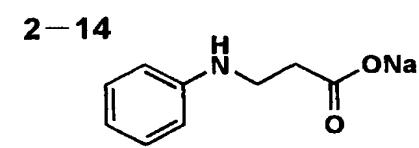
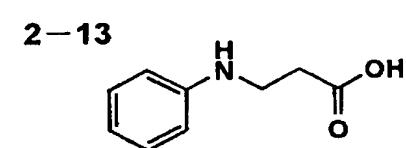
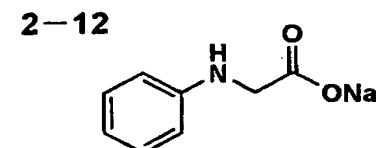
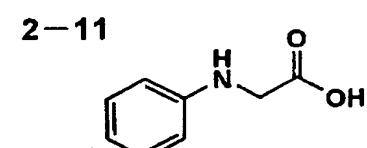
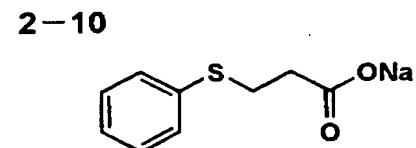
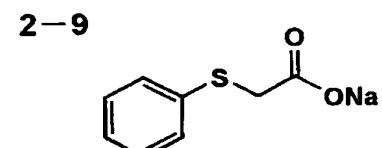
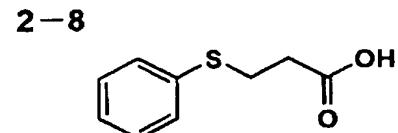
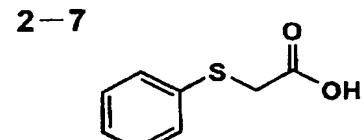
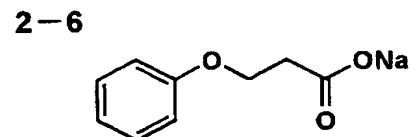
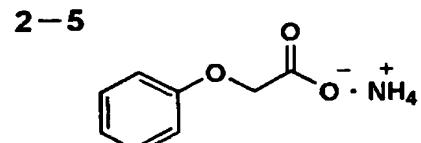
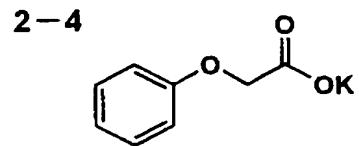
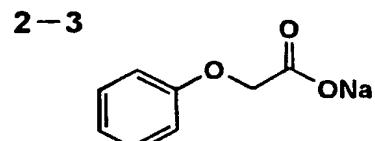
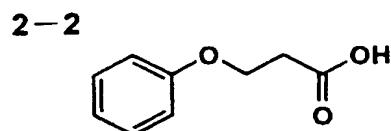
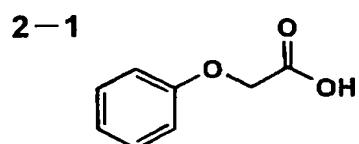
前記一般式（2A）又は（2B）により表される化合物において、YがO-M<sup>+</sup>（Mは金属原子）である場合には、その金属が周期表第Ia族又は第Ib族に属する金属であることが好ましい。金属がリチウム、ナトリウム又はカリウムのようなアルカリ金属であることがより好ましい。YがO-M<sup>+</sup>（Mは金属原子）である場合には、一般式（2A）又は（2B）の化学量論は、示されているものと若干異なる場合がある。YがO-M<sup>+</sup>（Mは金属原子）である場合に、その金属原子が前記一般式（2A）又は（2B）により表される化合物に色を付与すべきでないことも、金属が感光性若しくは感熱性のものでないことも理解されるべきである。一般式（2A）又は（2B）により表される化合物は、当該技術分野で周知の手法により合成することができる。

**【0074】**

本発明に係る一般式（2）、（2A）、（2B）で表される化合物の代表例を以下に示す。これらの代表的なものは例示を目的としたものであって、限定を意図したものではない。

**【0075】**

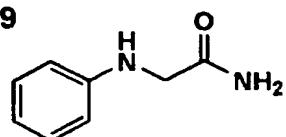
【化32】



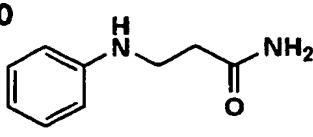
【0076】

【化33】

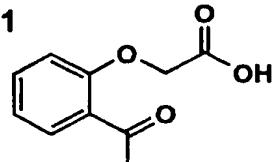
2-19



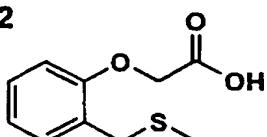
2-20



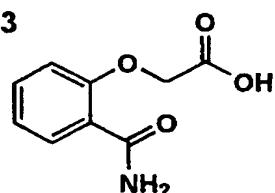
2-21



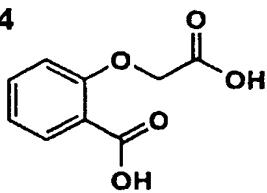
2-22



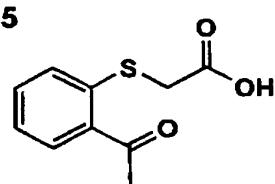
2-23



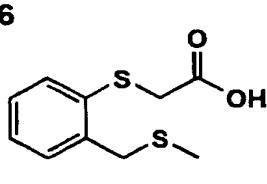
2-24



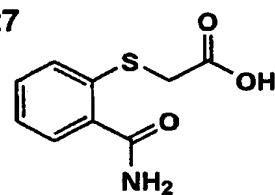
2-25



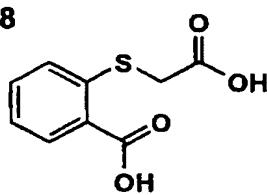
2-26



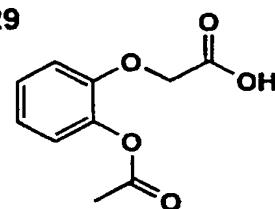
2-27



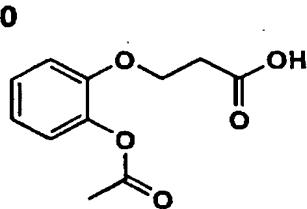
2-28



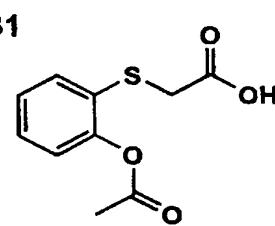
2-29



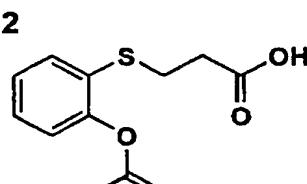
2-30



2-31



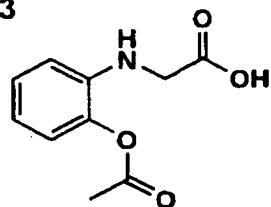
2-32



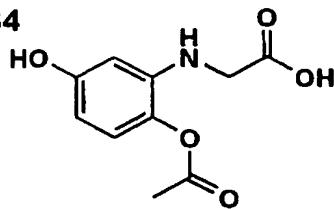
【0077】

【化34】

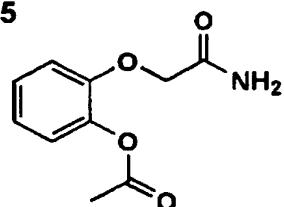
2-33



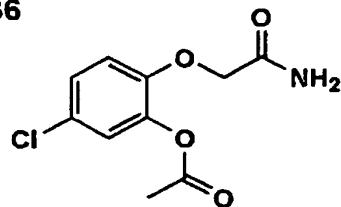
2-34



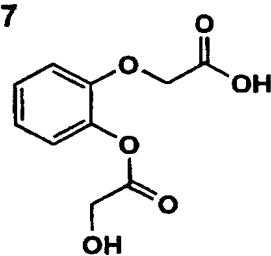
2-35



2-36



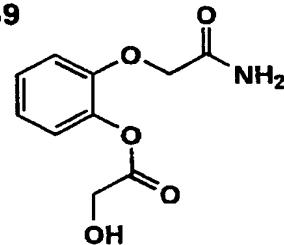
2-37



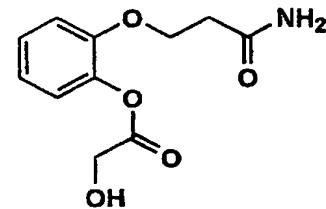
2-38



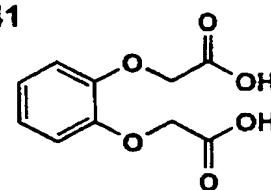
2-39



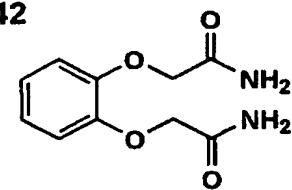
2-40



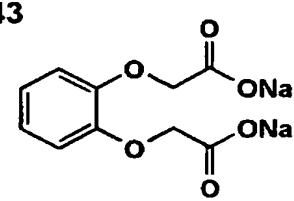
2-41



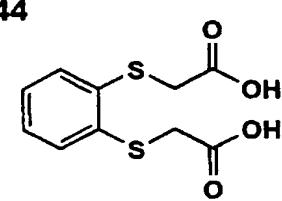
2-42



2-43



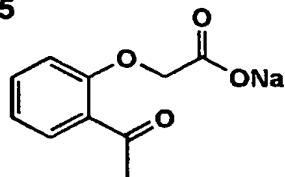
2-44



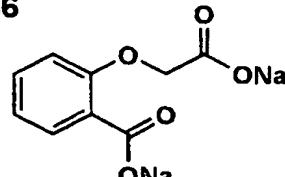
【0078】

【化35】

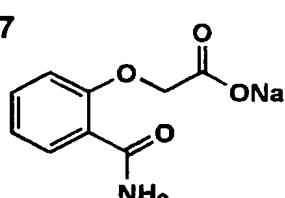
2-45



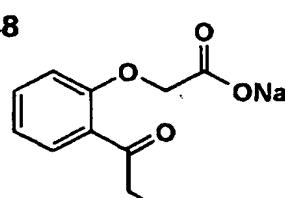
2-46



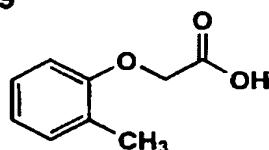
2-47



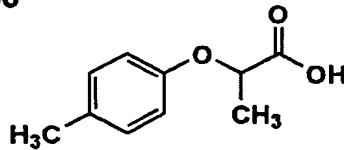
2-48



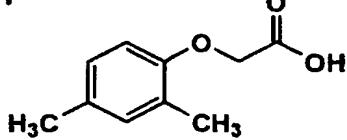
2-49



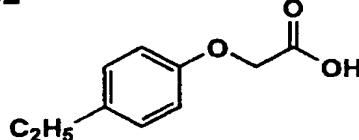
2-50



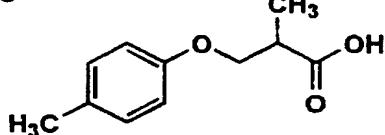
2-51



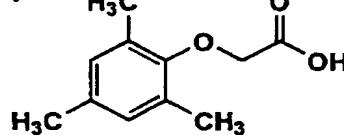
2-52



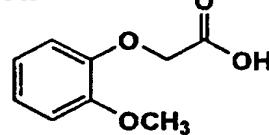
2-53



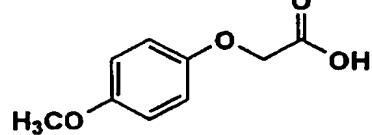
2-54



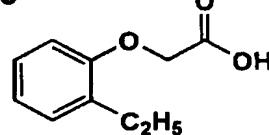
2-53a



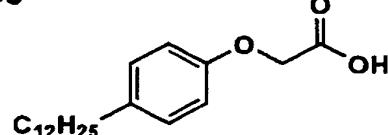
2-54a



2-55



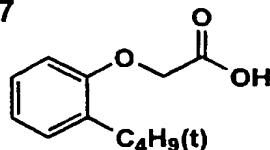
2-56



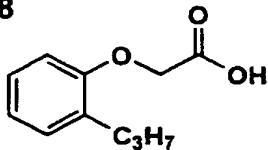
【0079】

【化36】

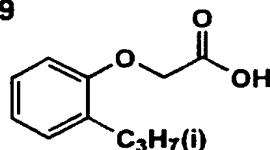
2-57



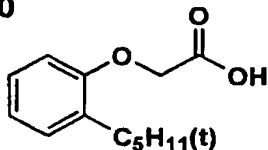
2-58



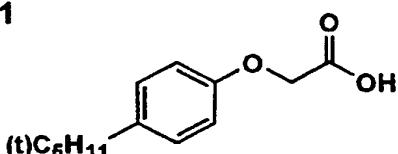
2-59



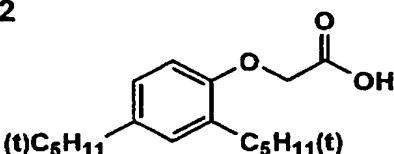
2-60



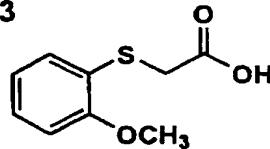
2-61



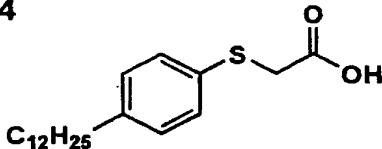
2-62



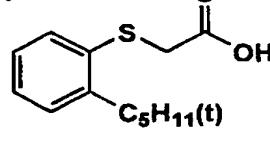
2-63



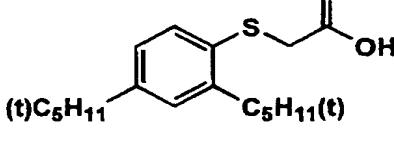
2-64



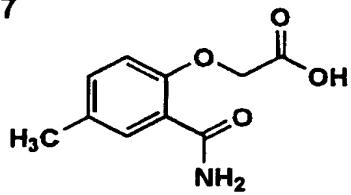
2-65



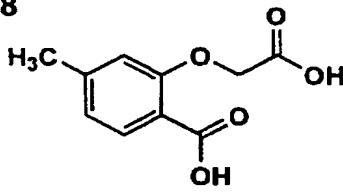
2-66



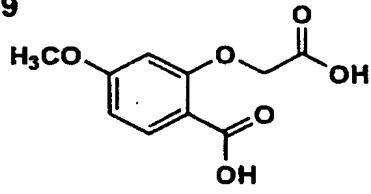
2-67



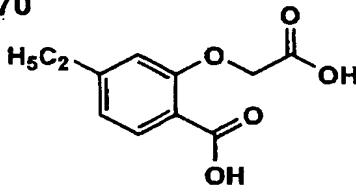
2-68



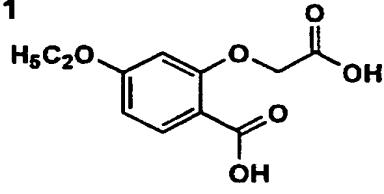
2-69



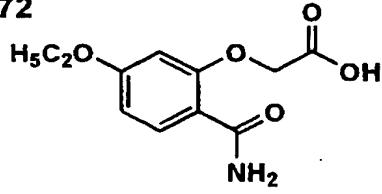
2-70



2-71



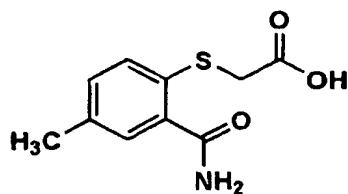
2-72



【0080】

【化37】

2-73



2-74



2-75



2-76



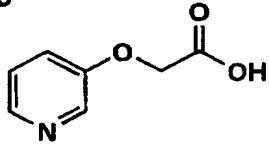
2-77



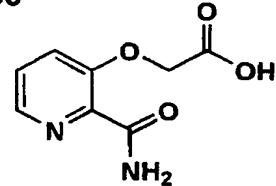
2-78



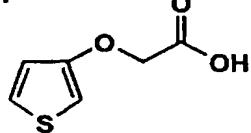
2-79



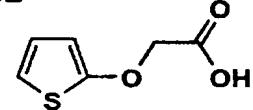
2-80



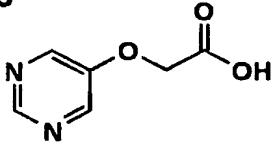
2-81



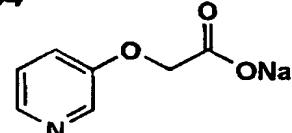
2-82



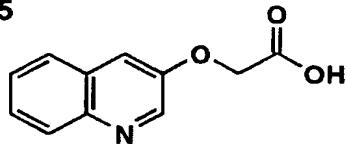
2-83



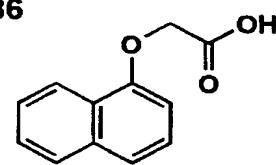
2-84



2-85

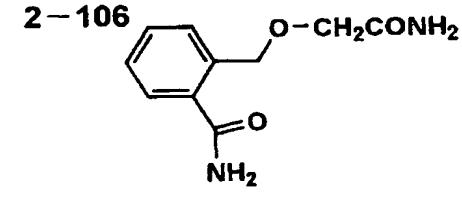
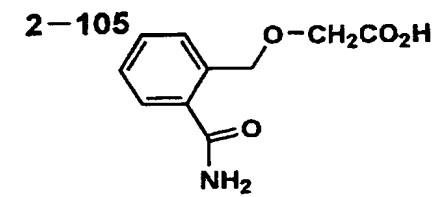
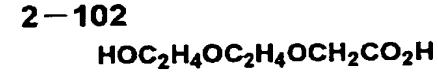
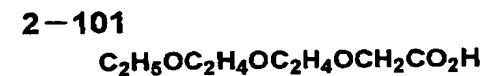
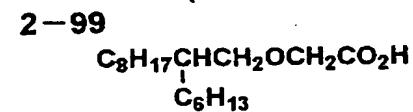
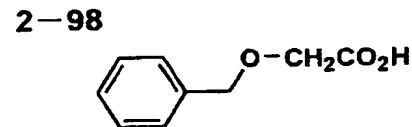
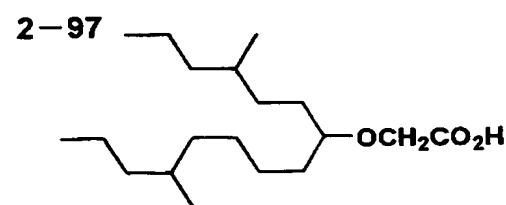
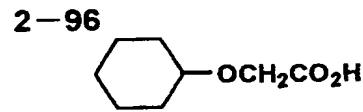
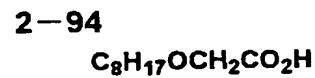
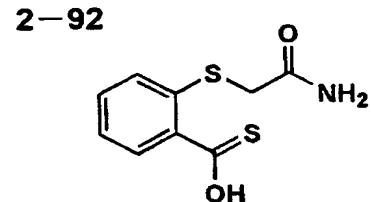
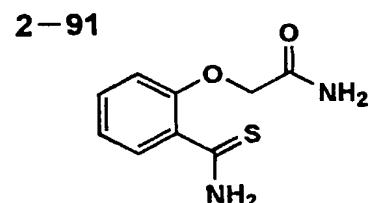
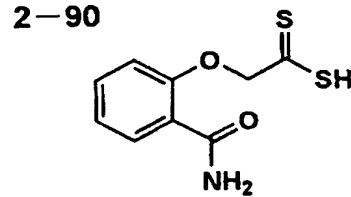
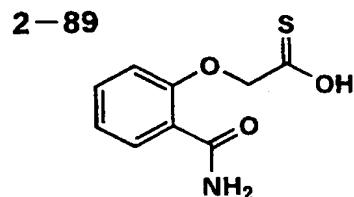
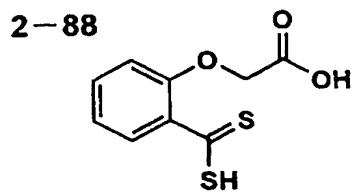
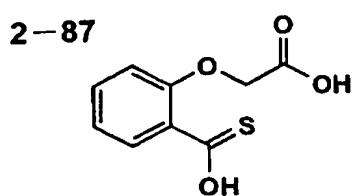


2-86



【0081】

【化38】



【0082】

次いで、一般式（3）で表されるチオスルホン酸塩について説明する。

一般式（3）  $Z-\text{SO}_2-\text{S}-\text{M}$

上記一般式（3）において、Zは脂肪族炭化水素基、アリール基又はヘテロ環基を表し、Mは陽イオンを表す。Zで表される脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐又は環状のアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～12、特に好ましくは1～8であり、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-オクチル、iso-アミル、tert-アミル、ヘキシリル、ドデシリル、オクタデシリル、シクロヘキシリル等の各基）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテル等の各基）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基等）などが適用でき、これらは置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは6～20、特に好ましくは6～12であり、例えば、フェニル、p-メチルフェニル、ナフチル等の各基）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～10、更に好ましくは0～6であり、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ等の各基）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～12、特に好ましくは1～8であり、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等の各基）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは6～16、特に好ましくは6～12であり、例えば、フェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等の各基）、アシル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等の各基）、アルコキカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の各基）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは7～16、特に好ましくは7～10であり、例えば、フェノキシカルボニル基等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数

1～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～10であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等の各基)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～10であり、例えば、アセチルアミノ、バレリルアミノ、ベンゾイルアミノ等の各基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは7～16、特に好ましくは7～12であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等の各基)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～16、特に好ましくは0～12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等の各基)、カルバモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～16、特に好ましくは0～12であり、例えば、カルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等の各基)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイ等の各基)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メチルチオ、エチルチオ等の各基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは6～16、特に好ましくは6～12であり、例えば、フェニルチオ基等)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メシル、トシリ等の各基)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等の各基)、磷酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、ジエチル磷酸アミド、フェニル磷酸アミド等の各基)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スル

ホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、スルホニルチオ基、チオスルホニル基、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モリホリニル、モルホリノ等の各基）、ジスルフィド基などが挙げられる。これらの基のなかで、塩形成可能な基は塩を形成していてもよい。これらの置換基は、更に、置換されていても良い。又、置換基が2つ以上ある場合は、同じでも異なっていても良い。

#### 【0083】

Zで表される脂肪族炭化水素基の置換基として好ましくは、アリール基、アルコキシ基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アミノ基であり、更に好ましくは、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、スルホニル基である。Zで表される脂肪族炭化水素基として好ましくはアルキル基であり、より好ましくは、鎖状アルキル基である。Zで表されるアリール基としては、好ましくは炭素数6～30の単環又は縮環のアリール基であり、より好ましくは6～20の単環又は縮環のアリール基であり、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられ、特に好ましくフェニル基である。

#### 【0084】

Zで表されるアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、Zで表される脂肪族炭化水素基の置換基として挙げたもののに他に、アルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～12、特に好ましくは1～8であり、例えば、メチル、エチル、iso-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、n-オクチル、tert-アミル、シクロヘキシル等の各基）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等の各基）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基等の各基）などが適用できる。

#### 【0085】

Zで表されるアリール基の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基

、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、アシリルオキシ基、アシリルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホニルチオ基、チオスルホニル基、磷酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、ヘテロ環基であり、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、アシリルオキシ基、アシリルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、磷酸アミド基、ヘテロ環基であり、更に好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリル基、スルホニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、磷酸アミド基、カルボキシ基、ヘテロ環基であり、特に好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、カルボキシ基である。

### 【0086】

Zで表されるヘテロ環基は、N、O又はSの原子を少なくとも1つ含む3ないし10員の飽和又は不飽和のヘテロ環であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成していてもよい。ヘテロ環基の具体例としては、例えば、チエニル、フリル、ピラニル、2H-ピロリル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、1, 2, 3-トリアゾリル、1, 2, 4-トリアゾリル、1, 3, 4-オキサジアゾリル、1, 3, 4-チアジアゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリニジル、イソインドリニジル、3H-インドリル、インドリル、1H-インダゾリル、プリニル、4H-キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、 $\beta$ -カルボニリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フ

エナルサジニル、フェノチアジニル、フラザニル、フェノキサジニル、イソクロマニル、クロマニル、ピロリジニル、ピロリニル、イミダゾリジニル、イミダゾリニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ピペリジル、ピペラジニル、インドリニル、インンドリニル、キヌクリジニル、モリホリニル、テトラゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズオキサゾリル、ベンズチアゾリル、ベンズトリアゾリル、トリアジニル、ウラシル、トリアゾピリミジニル等の各基が挙げられる。好ましくは、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、1, 2, 3-トリアゾリル、1, 2, 4-トリアゾリル、1, 3, 4-オキサジアゾリル、1, 3, 4-チアジアゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリル、1H-インダゾリル、プリニル、4H-キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、テトラゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズオキサゾリル、ベンズチアゾリル、ベンズトリアゾリル、トリアジニル、ウラシル、トリアゾピリミジニルの各基である。

### 【0087】

更に好ましくは、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、1, 2, 3-トリアゾリル、1, 2, 4-トリアゾリル、1, 3, 4-オキサジアゾリル、1, 3, 4-チアジアゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリル、1H-インダゾリル、プリニル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、テトラゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズオキサゾリル、ベンズチアゾリル、ベンズトリアゾリル、トリアジニル、トリアゾピリミジニルの各基である。

### 【0088】

Zで表されるヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、Zで表される脂肪族炭化水素基の置換基として挙げたものの他に、アルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～12、特に好ましくは1～8であり、例えば、メチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、tert-アミル、シクロヘキシル等の各基）、アルケニル基（

好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等の各基)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基等の各基)などが適用できる。

### 【0089】

Zで表されるヘテロ環基の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、カルバモイル基、ウレイド基、燐酸アミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホニルチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、スルホニルチオ基、カルバモイル基、ウレイド基、ヘテロ環基であり、更に好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、ヘテロ環基であり、特に好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、スルホニルチオ基、カルバモイル基、ウレイド基、ヘテロ環基である。Zとしては鎖状アルキル基、アリール基(例えば、フェニル基)が好ましい。

### 【0090】

Mは、陽イオンを表し、例えば水素イオン、アルカリ金属(Na、K等)のイオン、置換又は無置換のアンモニウムイオン等を表す。

### 【0091】

次に一斑式(3)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

### 【0092】

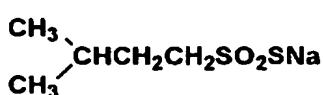
## 【化39】

(3-1)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SNa}$ (3-2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SNa}$ (3-3)  $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SK}$ (3-4)  $(n)\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{SNa}$ (3-5)  $\text{NC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SNa}$ (3-6)  $(n)\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{SNa}$ (3-7)  $(n)\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2\text{SNa}$ (3-8)  $\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2\text{SK}$ (3-9)  $(n)\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_2\text{SNa}$ (3-10)  $(n)\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{SK}$ (3-11)  $(n)\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{SK}$ (3-12)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SNa} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

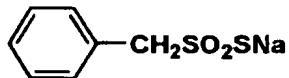
## 【0093】

【化40】

(3-13)



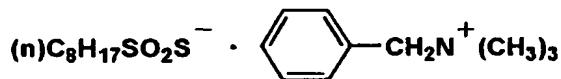
(3-14)



(3-15)



(3-16)



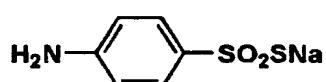
(3-17)



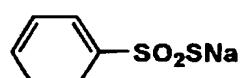
(3-18)



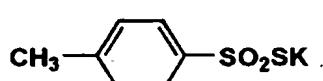
(3-19)



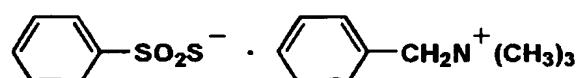
(3-20)



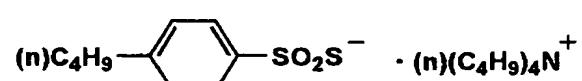
(3-21)



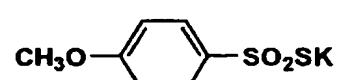
(3-22)



(3-23)



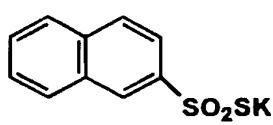
(3-24)



【0094】

【化41】

(3-25)



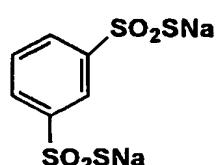
(3-26)



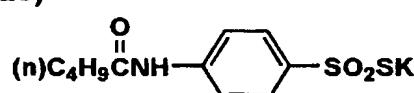
(3-27)



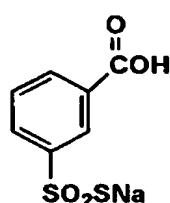
(3-28)



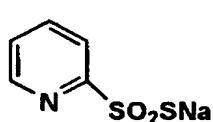
(3-29)



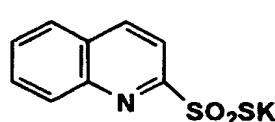
(3-30)



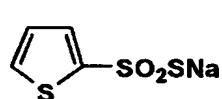
(3-31)



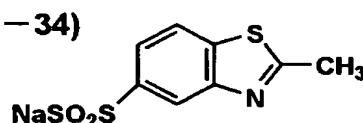
(3-32)



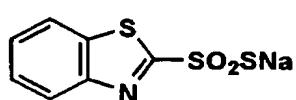
(3-33)



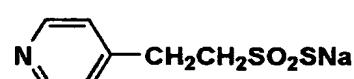
(3-34)



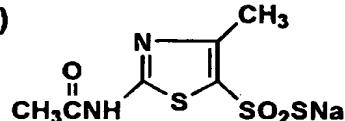
(3-35)



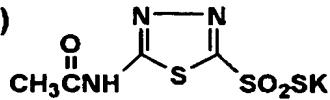
(3-36)



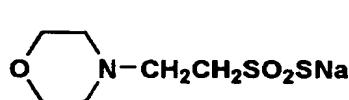
(3-37)



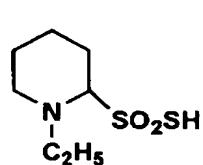
(3-38)



(3-39)



(3-40)



【0095】

本発明に係る一般式（3）で表される化合物は、市販のものを用いても良く、あるいは既知の方法で合成してもよい。例えば、ハロゲン化スルホニルと硫化アルカリとの反応又はスルフィン酸塩と硫黄の反応等により合成できる。

### 【0096】

本発明に係る一般式（3）で表される化合物は、水あるいは適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

### 【0097】

又、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクロレジルフォスフェート、グリセリルトリニアセテートあるいはジエチルフタレートなどの高沸点有機溶媒と、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を調製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、サンドグラインダーミル、マントンゴーリン、マイクロフルイダイザーあるいは超音波によって分散し用いることができる。

### 【0098】

一般式（3）で表される化合物は、支持体に対して画像形成層であるハロゲン化銀乳剤層を設けた面側の層、すなわちハロゲン化銀乳剤層あるいは他のいずれの構成層に添加してもよいが、ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。本発明に係る一般式（3）で表される化合物の添加量は、銀1モル当たり0.2～200ミリモルの範囲であり、好ましくは0.3～100ミリモル、更に好ましくは0.5～30ミリモルである。これらは1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

### 【0099】

次に本発明に係る一般式（4）で表される化合物について説明する。

前記一般式（4）において、R<sup>1</sup>は水酸基又は水酸基の金属塩を表し、R<sup>2</sup>は、アルキル基又はアリール基を表し、Xは電子求引性基を表すか、あるいはR<sup>2</sup>とXは共に電子求引性基を含む環を形成し得る。

### 【0100】

本発明の一般式（4）で表される化合物は、少なくとも1種の置換されたプロペンニトリル化合物である。

### 【0101】

本発明の一般式（4）で表される化合物は、感光性層及び／又は該感光性層に隣接する層に添加される。上記一般式（4）において、アリール基は、（融合環および置換された環を含む）芳香環構造を意味し、好ましくはフェニル又はナフチルを表す。

### 【0102】

又、R<sub>2</sub>およびXは、別の置換基を含んでいてもよい。当該分野において周知の如く、置換は、容認されるのみならず望ましい場合もあり、本発明で使用される化合物については置換が予想されるものとする。特定の置換基の論議および説明を簡略化するために、「基」および「部位」という用語を使用して、置換できる化学種と置換できない化学種とを区別する。すなわち、「アリール基」のように「基」という用語を用いて置換基を説明する場合、前記置換基は、基本的な基の正確な定義を超えて更に別の置換基の使用を包含する。「部位」を使用して置換基を説明する場合、未置換の基のみが包含されるものとする。

### 【0103】

例えば、「アルキル基」という言葉は、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、イソオクチル、オクタデシル等のような単なる炭化水素アルキル鎖のみならず、ヒドロキシル、アルコキシ、フェニル、ハロゲン原子(F、Cl、BrおよびI)、シアノ、ニトロ、アミノ、カルボキシ等のような当該分野において既知の置換基を有するアルキル鎖も包含するものとする。例えば、アルキル基は、エーテル基（例えば、CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-）、ハロアルキル類、ニトロアルキル類、カルボキシアルキル類、ヒドロキシアルキル類、スルホアルキル類等を包含する。他方、「アルキル部位」は、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、イソオクチル、オクタデシル等のような単なる炭化水素アルキル鎖のみの包含に限定される。非常に強い電子求引性又は酸化性の置換基のように、他の活性な成分と不都合にも反応する置換基は

、当業者によって当然、不活性でないか又は無害でないとして除外される。

#### 【0104】

本発明の一般式（4）で表される化合物は、ニトリル基と同じ炭素原子に結合した電子求引性基Xを有することが要求される。プロベンニトリル化合物は、上記式中に示された位置に結合した基R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>を有することも要求される。

#### 【0105】

上述の如く、Xは、電子求引性基である。ここにおいて、Xの電子求引性は、「ハメット定数σ<sub>p</sub>」で定義される。ハメット定数σ<sub>p</sub>は、ハメット則： $\log K/K^0 = \sigma_p \rho$ （式中、K<sup>0</sup>は、25℃での水溶液中における参照物質の酸解離定数であり、Kは、パラ置換された酸の同様の定数であり、およびρは、パラ置換安息香酸の解離定数1.0である。）で定義される。正のハメット定数σは、基が電子求引性であることを示す。

#### 【0106】

電子求引性基Xは、少なくとも-COO<sub>R</sub>（ただし、Rは、例えば、H、-CH<sub>3</sub>又は-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>である。）と同等の電子求引性でなければならない。-COOHについて報告されているハメット定数σ<sub>p</sub>は0.43、-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>については0.39、および-COOCH<sub>3</sub>については0.45である。すなわち、電子求引性基のハメット定数σ<sub>p</sub>は、0.39以上でなければならない。そのような電子求引性基Xの非限定的な例としては、シアノ、アルコキシカルボニル、メタロキシカルボニル、ヒドロキシカルボニル、ニトロ、アセチル、パーフルオロアルキル、アルキルスルホニル、アリールスルホニルおよびLangue著のハンドブック・オブ・ケミストリー、第14版、マクグローハill、1992年；第9章、2～7頁に列挙されている他の基が挙げられる。

#### 【0107】

R<sub>1</sub>は、ヒドロキシ又はヒドロキシの金属塩〔例えば、OM<sup>+</sup>（式中、M<sup>+</sup>は、金属カチオンである。）〕であつてよい。好ましいM<sup>+</sup>は、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Fe<sup>+</sup>等のような1価のカチオンであるが、2価および3価のカチオンも使用してよい。

#### 【0108】

R<sub>2</sub>は、アルキル基又はアリール基であってよい。R<sub>2</sub>がアルキル基である場合、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、最も好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。特に好ましくは、R<sub>2</sub>はメチル基である。R<sub>2</sub>がアリール基である場合、炭素数5～10、より好ましくは炭素数6～10のアリール基であることが好ましい。最も好ましくは、R<sub>2</sub>はフェニル基である。あるいは、R<sub>2</sub>とXは共に、電子求引性基を含有する環を構成することもできる。好ましくは、環は、5-、6-又は7員環である。そのような環の例は、ラクトン環又は以下の化合物4-8に示すシクロヘキセノン環である。

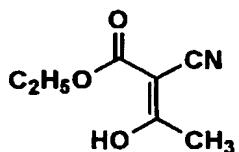
#### 【0109】

プロペンニトリル化合物は、後述する方法で調製されてよい。本発明において有用な代表的なプロペンニトリル化合物を以下に示す。これらの化合物の多くは、「エノール」又は「ケト」互変異性形態のいずれかで存在し得るが、以下の式には、「エノール」形態のみを示している。これらの代表例は、例示であって、これらに限定されるものではない。

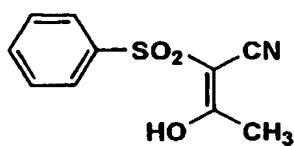
#### 【0110】

## 【化42】

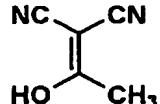
4-1



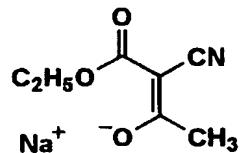
4-2



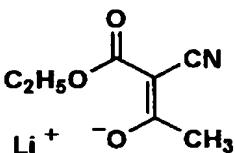
4-3



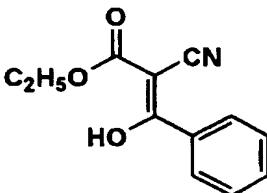
4-4



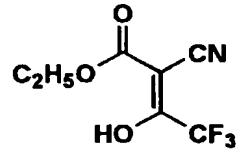
4-5



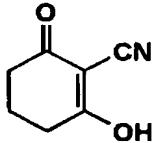
4-6



4-7



4-8



## 【0111】

本発明に係る前記一般式(4)の化合物は、米国特許第5, 545, 515号明細書に記載のものとは異なる。米国特許第5, 545, 515号明細書に記載の化合物は、高いコントラストの共現像剤効果を付与するために、アクリロニトリル基の末端位（すなわち、本発明の化合物のR<sub>2</sub>に相当する位置）に水素置換を要する。米国特許第5, 545, 515号明細書に記載の化合物との相違点において、本出願人の発明の化合物は、R<sub>2</sub>の位置に水素置換基を有しない。これは、光熱写真および熱転写要素に高コントラストを付与することなく、初期かぶりを低減する。

## 【0112】

次に本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子の施す化学増感剤について説明する。本発明の感光性ハロゲン化銀は化学増感を施される。具体的には、カルコゲン

増感、及び／又は金増感を施され、各々の好ましい増感剤は前記の一般式（5）～（8）で表される4つの群の化合物から選ばれる。各一般式で表される化合物について説明する。

### 【0113】

本発明では、一般式（5）～（7）で表されるカルコゲン増感剤の中で好ましくは一般式（7）で表されるテルル増感剤であり、更に好ましくは一般式（8）で表される金増感剤と併用すると著しい増感効果と最高濃度の向上効果が得られる。

### 【0114】

本発明の化学増感を施す時期は、感光性ハロゲン化銀粒子形成直後から塗布直前の塗布液の段階までの間の任意の時期を選択できるが、好ましくはハロゲン化銀粒子形成後の脱塩終了時から塗布液に添加するまでの間である。更に好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子に化学増感を施した後に、非感光性脂肪族カルボン酸銀粒子又は塗布液に添加混合する。

### 【0115】

まず、硫黄増感剤について説明する。

本発明に有用な硫黄含有化学増感剤は、水素によって、又は同じか異なる脂肪族置換基によって置換された一つ以上の4個の窒素原子価を有する $-S=C(-N<)_N<$ 基を含む前記一般式（5-1）、（5-2）、（5-3）で表される置換チオウレア配位子である。より好ましくは、4個の窒素原子価は、同じ脂肪族置換基で置換されている。

### 【0116】

前記一般式（5-1）において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、独立して、水素、置換又は非置換アルキル基（ベンジルなどのアルキレンアリール基を含む）、置換又は非置換アリール基（アリーレンアルキル基を含む）、置換又は非置換シクロアルキル基、置換又は非置換アルケニル基、置換又は非置換アルキニル基およびヘテロ環基を表す。

### 【0117】

有用なアルキル基は分岐又は直鎖であり、1～20個の炭素原子（好ましくは

1～5個の炭素原子を有する) を有することが可能であり、有用なアリール基は、炭素環環において6～14個の炭素原子を有することが可能であり、有用なシクロアルキル基は、中心環系において5～14個の炭素原子を有することが可能であり、有用なアルケニルおよびアルキニル基は分岐又は直鎖であることが可能であり、2～20個の炭素原子を有することが可能であり、そして有用なヘテロ環基は、中心環系(縮合環も有することが可能である)において5～10個の炭素、酸素、硫黄および窒素原子を有することが可能である。

#### 【0118】

これらの種々の一価基は、限定されないが、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボニルオキシエステル基、スルホン酸エ斯特ル基、アルキルチオ基、ジアルキルアミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、ヒドロキシリアミノ基、スルホ基、ホスホノ基および当業者に対して容易に明らかな他の基を含む一種以上の基でさらに置換されうる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及び<sub>4</sub>は独立してアルキル基であることが可能である。

#### 【0119】

あるいは、R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>は一緒になって、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は一緒になって、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は一緒になって、あるいはR<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は一緒になって、置換又は非置換の5員又は7員ヘテロ環を形成することが可能である。

#### 【0120】

R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>が一緒になるか、あるいはR<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>が一緒になる場合、ヘテロ環は飽和又は不飽和であることが可能であり、そして炭素原子に加えて酸素、窒素又は硫黄原子を含むことが可能である。このタイプの有用な環には、イミダゾール、ピロリン、ピロリジン、チオヒダントイン、ピリドン、モルホリン、ピペラジンおよびチオモルホリン環が挙げられるが、それらに限定されない。これらの環は、一個以上のアルキル基(炭素数1～5)、アリール基(中心環系における炭素数6～10)、シクロアルキル基(中心環系における炭素数5～10)、アルコキシ基、カルボニルオキシエ斯特ル基、ハロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、スルホン酸エ斯特ル基、アルキルチオ

基、カルボニル基、カルボン酸基、スルホン酸基、ヒドロキシルアミノ基、スルホ基、ホスホノ基および当業者に対して容易に明らかな他の基で置換することが可能である。

### 【0121】

$R_1$ および $R_2$ が一緒になるか、あるいは $R_3$ および $R_4$ が一緒になる場合、ヘテロ環は飽和又は不飽和であることが可能であり、そして炭素原子に加えて酸素、窒素又は硫黄原子を含むことが可能である。このタイプの有用な環には、2-イミダゾリジンチオン、2-チオキソ-1-イミダゾリジノン（チオヒダントイン）、1, 3-ジヒドロ-2H-イミダゾール-2-チオン、1, 3-ジヒドロ-2H-ベンズイミダゾール-2-チオン、テトラヒドロ-2, 2-チオキソ-5-ピリミジン、テトラヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2(1H)-チオン、ジヒドロ-2-チオキソ-4, 6-(1H, 3H)-ピリミジンジオン、ジヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-(1H, 3H)-ジオンおよびヘキサヒドロ-ジアゼピン-2-チオン環が挙げられるが、それらに限定されない。これらの環は、一個以上のアルキル基（炭素数1～5）、アリール基（中心環系における炭素数6～10）、シクロアルキル基（中心環系における炭素数5～10）、カルボニルオキシエステル基、ハロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、スルホン酸エ斯特ル基、アルキルチオ基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基、ヒドロキシルアミノ基、スルホ基、ホスホノ基および当業者に対して容易に明らかな他の基で置換することが可能である。

### 【0122】

好ましくは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびヘテロ環基、より好ましくはアルキル、アリールおよびアルケニル基、最も好ましくはアルケニル基を表す。好ましいアルケニル基はアリル基である。好ましいアルキル基はメチル基である。カルボン酸基、スルホン酸基又は7未満の酸解離定数( $pK_a$ )を有する他の酸基を有する硫黄含有1, 1, 3, 3-テトラ置換チオウレア化合物も特に有用である。

### 【0123】

本発明の一般式（5-2）において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、一般式（5-1）においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>に関して上述したのと同じ定義を有するが、以下の点で異なる。

#### 【0124】

R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>は一緒になって、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は一緒になって、R<sub>3</sub>およびR<sub>5</sub>は一緒になって、および／又はR<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は一緒になって、置換又は非置換の5員又は7員ヘテロ環（一般式（5-1）に関して上述したようなもの）を形成することが可能である。これらのヘテロ環がR<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>を併せることから、あるいはR<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>を併せることから形成される場合、こうしたヘテロ環は、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基などの他の置換基、およびカルボン酸基、スルホン酸基、ヒドロキシルアミノ基、スルホ、ホスホノならびに他の酸基を有することが可能である。ヘテロ環がR<sub>3</sub>およびR<sub>5</sub>を併せることから、あるいはR<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>を併せることから形成される場合、一般式（5-1）のR<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>に関して上述したように、こうしたヘテロ環は置換されうる。このタイプの有用な環には、2-イミダゾリジンチオン、2-チオキソ-1-イミダゾリジノン（チオヒダントイン）、1, 3-ジヒドロ-2H-イミダゾール-2-チオン、1, 3-ジヒドロ-2H-ベンズイミダゾール-2-チオン、テトラヒドロ-2, 2-チオキソ-5-ピリミジン、テトラヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2（1H）-チオン、ジヒドロ-2-チオキソ-4, 6-（1H, 3H）-ピリミジンジオン、ジヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-（1H, 3H）-ジオンおよびヘキサヒドロジアゼピン-2-チオンが挙げられるが、それらに限定されない。

#### 【0125】

一般式（5-2）に関して、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>に関する好ましい基は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびヘテロ環基、より好ましくは、アルキル、アリールおよびアルケニル基、最も好ましくはアルケニル基である。好ましいアルケニル基はアリル基である。

#### 【0126】

又、一般式（5-2）において、最も好ましいアルキル基はメチルおよびエチル

基である。最も好ましいアリール基はフェニル又はトリル基である。最も好ましいシクロアルキル基はシクロペンチルおよびシクロヘキシル基である。最も好ましいアルケニル基はアリル基である。最も好ましいヘテロ環基はモルホリノおよびピペラジノ基である。

### 【0127】

一般式（5-3）において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、上述した一般式（5-2）においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>に関して上述したのと同じ定義を有する。さらに、R<sub>3</sub>およびR<sub>6</sub>は一緒になって、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は一緒になって、R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>は一緒になって、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は一緒になって、あるいはR<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は一緒になって、一般式（5-2）におけるヘテロ環に関して上述したような置換又は非置換の5員又は7員ヘテロ環を形成することが可能である。

### 【0128】

R<sub>7</sub>は、限定されないが、炭素数1～12の置換又は非置換アルキレン基、環構造における炭素数5～8の置換又は非置換シクロアルキレン基、環構造における炭素数6～10の置換又は非置換アリーレン基、環構造において5～10個の炭素、窒素、酸素および硫黄原子を有する置換又は非置換二価ヘテロ環基、あるいはこれらの二価基の二種以上のいずれかの組み合わせ、あるいはエーテル、チオエーテル、カルボニル、カルボンアミド、スルホアミド、アミノ、イミド、チオカルボニル、チオアミド、スルフィニル、スルホニル又はホスフィニル基によって接続されたこれらの基のいずれか二種以上を含む二価脂肪族又は脂環式連結基である。好ましくは、R<sub>7</sub>は、炭素数少なくとも2の置換又は非置換アルキレン基である。

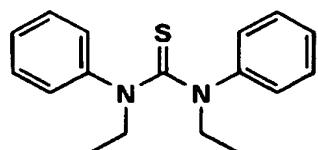
### 【0129】

一般式（5-1）～（5-3）によって表される化合物の代表的な例は次の通りである。

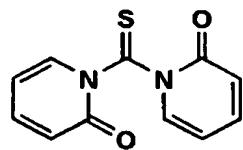
### 【0130】

【化43】

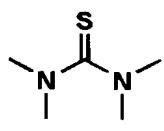
5-1-1



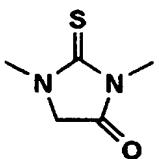
5-1-2



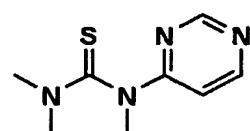
5-1-3



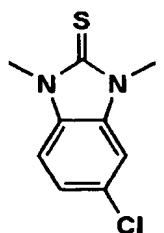
5-1-4



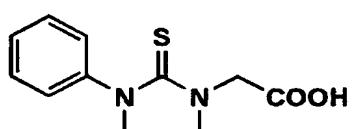
5-1-5



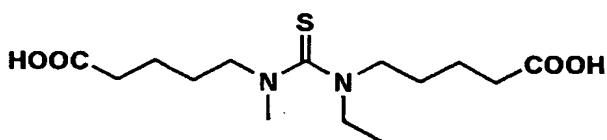
5-1-6



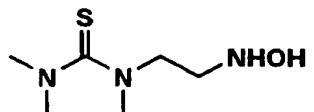
5-1-7



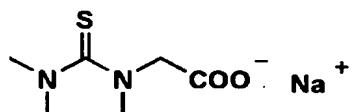
5-1-8



5-1-9



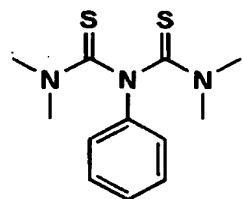
5-1-10



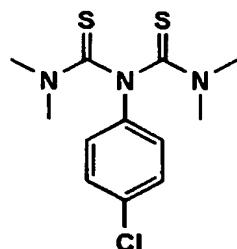
【0131】

【化44】

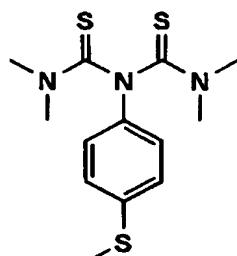
5-2-1



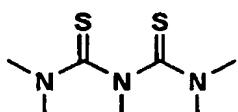
5-2-2



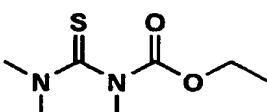
5-2-3



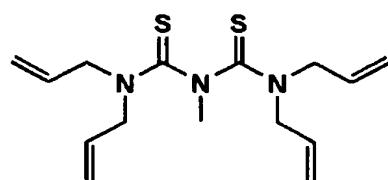
5-2-4



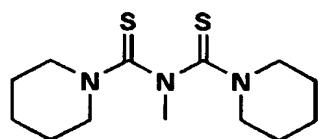
5-2-5



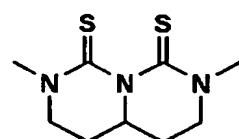
5-2-6



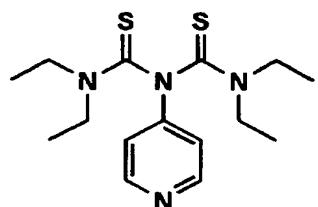
5-2-7



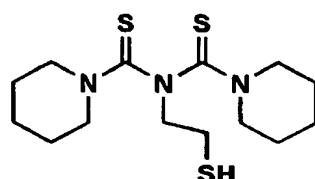
5-2-8



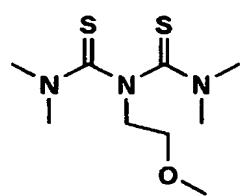
5-2-9



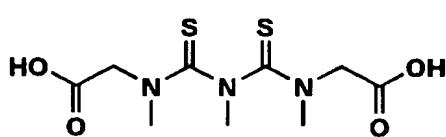
5-2-10



5-2-11



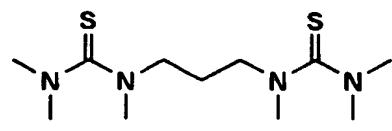
5-2-12



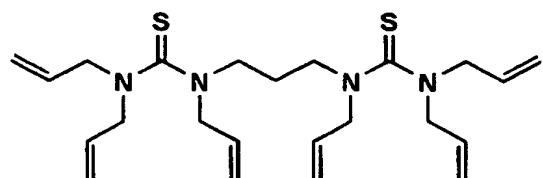
【0132】

## 【化45】

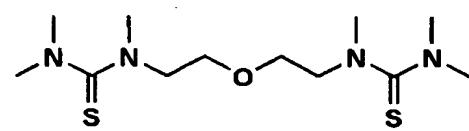
5-3-1



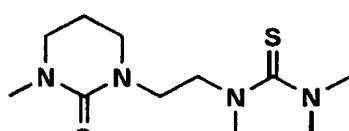
5-3-2



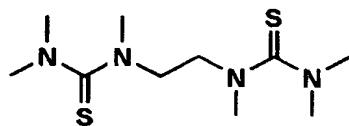
5-3-3



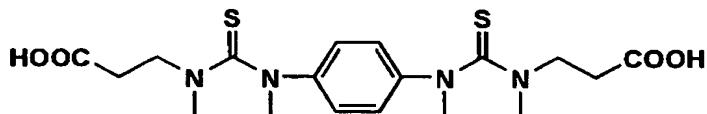
5-3-4



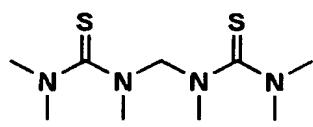
5-3-5



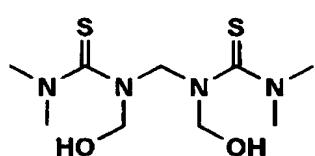
5-3-6



5-3-7



5-3-8



## 【0133】

本発明においては上記具体的化合物以外にも、特開2002-278019号公報に記載の化合物を使うことができる。

## 【0134】

本発明において有用な硫黄含有化学増感剤のもう一つの種類は、硫黄原子が構造、特に色素構造内の環に直接結合されている化合物、より好ましくは、少なくとも幾つかの硫黄原子が化合物の実際の環構造内のチオカルボニル基（すなわち

、>C=S) 又は-S-基として結合されているか、あるいは組み込まれている化合物である。両方の型の硫黄が配置されている化合物 [すなわち、>C=Sと-S-の両方又は-S-(C=S)-] も本発明の実施において望ましい。場合によっては、硫黄含有化合物は、分光増感用色素としても技術上知られている有機硫黄含有化合物である。こうした化合物は、例えば米国特許第5, 891, 615号明細書 (Winslow等) に記載されている。この特許は本明細書に引用して援用する。酸化環境中で分解すると、こうした化合物は、分光増感でなく化学増感をもたらす。こうした実施形態においては、フォトサーモグラフィ乳剤を調製する方法は、ハロゲン化銀粒子を分光増感させるために第2の分光増感用色素をフォトサーモグラフィ乳剤に添加することをさらに含む。

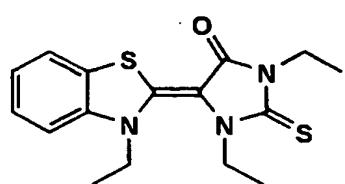
### 【0135】

この型の好ましい硫黄含有化学増感用化合物は、チオヒダントイン、ローダミン又は2-チオ-4-オキソーオキサゾリジン核を含有する。これらの核は前記構造 (5-4)、(5-5)、(5-6) で表される。以下に代表的な例示化合物を挙げる。

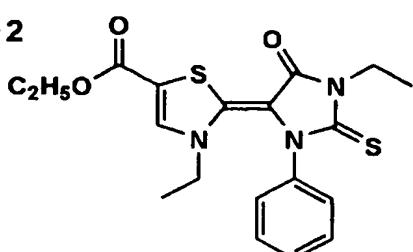
### 【0136】

【化46】

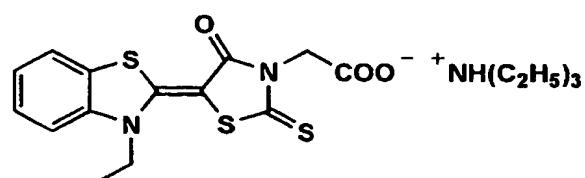
5-4-1



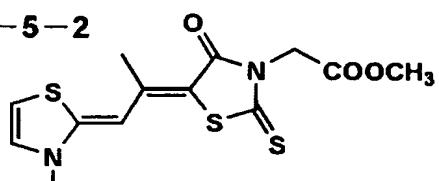
5-4-2



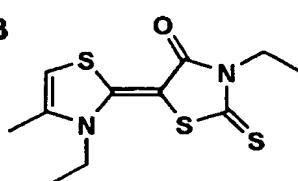
5-5-1



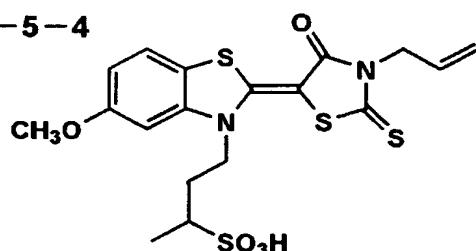
5-5-2



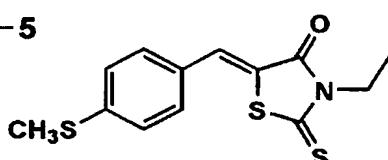
5-5-3



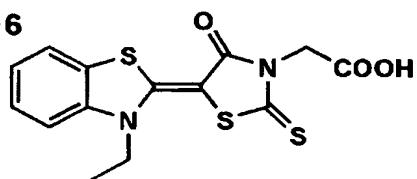
5-5-4



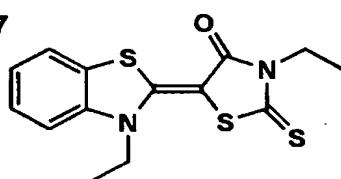
5-5-5



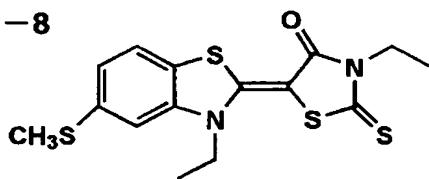
5-5-6



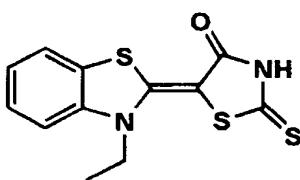
5-5-7



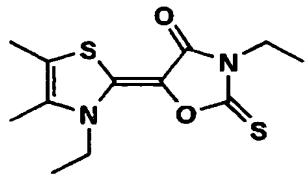
5-5-8



5-5-9



5-6-1



【0137】

有用な硫黄含有化学増感剤は、多くの商業的供給業者（Aldrich Ch

emic al Co. など) から購入することが可能であるか、あるいは容易に入手できる出発材料および公知の手順を用いて調製することが可能であり、出発材料および手順は、例えば、ベルギー特許公報第813, 926号(1959年5月27日)、Schroederの、Chem. Rev. 1955, pp. 181~228、Barluenga等の、Comprehensive Organic Functional Group Transformations, Vol. 6, 1995, (Katrinsky等編), pp. 569~585およびその中で引用された参考文献、およびKarkhanis等の、Phosphorous and Sulfur, 1985, 22, pp. 49~57に記載されている通りである。

### 【0138】

次にセレン増感剤について説明する。

前記一般式(6-1)において、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、 $-NA_1(A_2)$ 、 $-OA_3$ 又は $-SA_4$ を表す。ここで $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。ただし、 $A_1$ 及び $A_2$ は水素原子又はアシル基であってもよい。

### 【0139】

好ましくは $Z_1$ はアルキル基、アリール基又は $-NA_1(A_2)$ を表し、 $Z_2$ は $-NA_5(A_6)$ を表す。 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_5$ および $A_6$ はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアシル基を表す。

### 【0140】

一般式(6-1)中、より好ましくはN、N-ジアルキルセレノ尿素、N、N'、N'-トリアルキル-N'-アシルセレノ尿素、テトラアルキルセレノ尿素、N、N-ジアルキル-アリールセレノアミド、N-アルキル-N-アリール-アリールセレノアミドを表す。

### 【0141】

一般式(6-2)において、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 及び $Z_5$ はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $-OA_7$ 、 $-NA_8(A_9)$ 、 $-S$

$A_{10}$ 、 $-SeA_{11}$ 、 $Y$ 又は水素原子を表す。 $A_7$ 、 $A_{10}$ 及び $A_{11}$ は脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、水素原子又はカチオンを表し、 $A_8$ 及び $A_9$ は脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は水素原子を表し、 $Y$ はハロゲン原子を表す。

#### 【0142】

$Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_{10}$ および $A_{11}$ で表される脂肪族基は直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基（例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ブチル、 $n$ -オクチル、 $n$ -デシル、 $n$ -ヘキサデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アリル、2-ブテン基、3-ペンテニル、プロパルギル、3-ペンチニル、ベンジル、フェネチル）を表す。

#### 【0143】

一般式（6-2）において、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_{10}$ および $A_{11}$ で表される芳香族基は単環又は縮環のアリール基（例えば、フェニル、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、3-スルホフェニル、 $\alpha$ -ナフチル、4-メチルフェニル）を表す。

#### 【0144】

一般式（6-2）において、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$ 、 $A_{10}$ および $A_{11}$ で表されるヘテロ環基は窒素原子、酸素原子又は硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3～10員環の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基（例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ベンズイミダゾリル）を表す。

#### 【0145】

一般式（6-2）において、 $A_7$ 、 $A_{10}$ および $A_{11}$ で表されるカチオンはアルカリ金属原子又はアンモニウムを表し、 $Y$ で表されるハロゲン原子は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子又は汎素原子を表す。

#### 【0146】

一般式（6-2）中、好ましくは $Z_3$ 、 $Z_4$ 又は $Z_5$ は脂肪族基、芳香族基又は $-OA_7$ を表し、 $A_7$ は脂肪族基又は芳香族基を表す。

#### 【0147】

一般式（6-2）中、より好ましくはトリアルキルホスフィンセレニド、トリ

アリールホスフィンセレニド、トリアルキルセレノホスフェート又はトリアリールセレノホスフェートを表す。

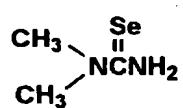
## 【0148】

本発明の一般式（6-1）及び（6-2）で表されるセレン増感剤の具体例を以下に示す。

## 【0149】

## 【化47】

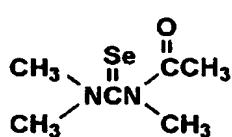
6-1-1



6-1-2



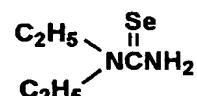
6-1-3



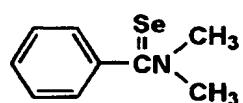
6-1-4



6-1-5



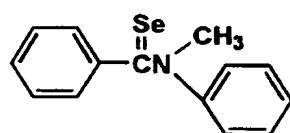
6-1-6



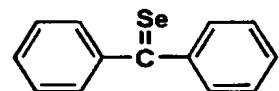
6-1-7



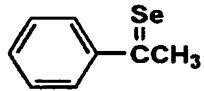
6-1-8



6-1-9



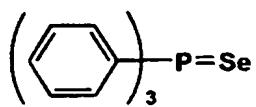
6-1-10



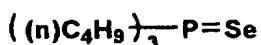
## 【0150】

## 【化48】

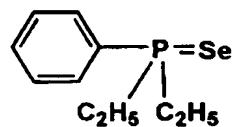
6-2-1



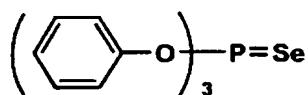
6-2-2



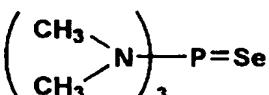
6-2-3



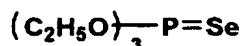
6-2-4



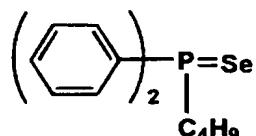
6-2-5



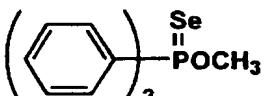
6-2-6



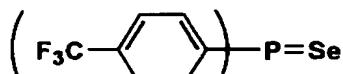
6-2-7



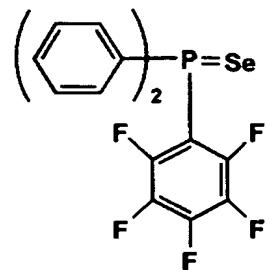
6-2-8



6-2-9



6-2-10



## 【0151】

セレン増感剤の他の例としては特開平5-45769号公報に記載の化合物を使うことができる。

## 【0152】

本発明において、セレン増感剤は、水又は水と混和しうる有機溶剤（アルコール類、エステル類、アミド類など）に溶解して添加すればよく、セレン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル程度を用いる。

## 【0153】

次にテルル増感剤について説明する。

まず、前記一般式（7-1）の化合物について説明する。一般式（7-1）において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、OR<sub>4</sub>、NR<sub>5</sub>(R<sub>6</sub>)、SR<sub>7</sub>、OSiR<sub>8</sub>(R<sub>9</sub>) (R<sub>10</sub>)又はXを表す。ここで、R<sub>4</sub>及びR<sub>7</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又はカチオンを表し、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は脂肪族基を表し、Xはハロゲン原子を表す。

#### 【0154】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、およびR<sub>10</sub>で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1～30のものであって、特に炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基である。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリ基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペントニル基、プロパルギル基、3-ペニチニル基、ベンジル基、フェネチル基等があげられる。

#### 【0155】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>で表される芳香族基は好ましくは炭素数6～30のものであって、特に炭素数6～20の単環又は縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基があげられる。

#### 【0156】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>で表されるヘテロ環基は窒素原子、酸素原子および硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3～10員環の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。これらは単環であってもよいし、さらに他の芳香環もしくはヘテロ環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環基としては、好ましくは5～6員環の芳香族ヘテロ環基であり、例えばピリジル基、フリル基、チエニル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基等があげられる。

#### 【0157】

R<sub>4</sub>およびR<sub>7</sub>で表されるカチオンはアルカリ金属、アンモニウムを表す。

Xで表されるハロゲン原子は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子および沃素原子を表す。

### 【0158】

又、これらの脂肪族基、芳香族基およびヘテロ環基は置換されていてもよく、置換基としては以下のものがあげられる。代表的な置換基としては例えば、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド、ウレタン基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、リン酸アミド基、ジアシルアミノ基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、ニトロ基、およびヘテロ環基があげられる。これらの基はさらに置換されていてもよい。置換基が2つ以上あるときは同じでも異なっていてもよい。

### 【0159】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は互いに結合してリン原子と一緒に環を形成してもよく、又、 $R_5$ と $R_6$ は結合して含窒素ヘテロ環を形成してもよい。

### 【0160】

一般式(7-1)中、好ましくは $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は脂肪族基又は芳香族基を表し、より好ましくはアルキル基又は芳香族基を表す。

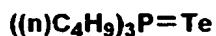
### 【0161】

以下に本発明の一般式(7-1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

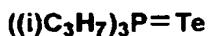
### 【0162】

## 【化49】

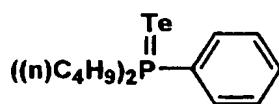
7-1-1



7-1-2



7-1-3



7-1-4



7-1-5



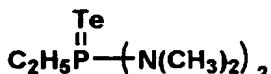
7-1-6



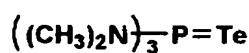
7-1-7



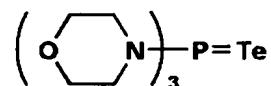
7-1-8



7-1-9



7-1-10



## 【0163】

本発明の一般式（7-1）で表されるテルル増感剤の他の例としては特開平5-45769号公報に記載の化合物を使うことができる。

## 【0164】

次に前記一般式（7-2）の化合物について説明する。一般式（7-2）において、R<sub>11</sub>は脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は-NR<sub>13</sub>（R<sub>14</sub>）を表し、R<sub>12</sub>は-NR<sub>15</sub>（R<sub>16</sub>）、-N（R<sub>17</sub>）N（R<sub>18</sub>）R<sub>19</sub>又は-OR<sub>20</sub>を表す。ここで、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>およびR<sub>20</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又はアシル基を表し、R<sub>11</sub>とR<sub>15</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>17</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>18</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>20</sub>、R<sub>13</sub>とR<sub>15</sub>、R<sub>13</sub>とR<sub>17</sub>、R<sub>13</sub>とR<sub>18</sub>およびR<sub>13</sub>とR<sub>20</sub>は

結合して環を形成してもよい。

### 【0165】

R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>およびR<sub>20</sub>で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1～30のものであって、特に炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基である。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基、フェネチル基があげられる。

### 【0166】

R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>およびR<sub>20</sub>で表される芳香族基は好ましくは炭素数6～30のものであって、特に炭素数6～20の単環又は縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基があげられる。

### 【0167】

R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>およびR<sub>20</sub>で表されるヘテロ環基は窒素原子、酸素原子および硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3～10員環の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。これらは単環であってもよいし、さらに他の芳香環もしくはヘテロ環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環基としては、好ましくは5～6員環の芳香族ヘテロ環基であり、例えばピリジル基、フリル基、チエニル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基があげられる。

### 【0168】

R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>およびR<sub>20</sub>で表されるアシル基は好ましくは炭素数1～30のものであって、特に炭素数1～20の直鎖又は分岐のアシル基であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基、デカノイル基があげられる。

### 【0169】

ここで  $R_{11}$  と  $R_{15}$ 、 $R_{11}$  と  $R_{17}$ 、 $R_{11}$  と  $R_{18}$ 、 $R_{11}$  と  $R_{20}$ 、 $R_{13}$  と  $R_{15}$ 、 $R_{13}$  と  $R_{17}$ 、 $R_{13}$  と  $R_{18}$  および  $R_{13}$  と  $R_{20}$  が結合して環を形成する場合は、例えばアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又はアルケニレン基があげられる。

#### 【0170】

又、これらの脂肪族基、芳香族基およびヘテロ環基は前記一般式（7-1）であげた置換基で置換されていてもよい。

#### 【0171】

一般式（7-2）中、好ましくは  $R_{11}$  は脂肪族基、芳香族基又は  $-NR_{13}$  ( $R_{14}$ ) を表し、 $R_{12}$  は  $-NR_{15}$  ( $R_{16}$ ) を表す。 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  および  $R_{16}$  は脂肪族基又は芳香族基を表す。

#### 【0172】

一般式（7-2）中、より好ましくは  $R_{11}$  は芳香族基又は  $-NR_{13}$  ( $R_{14}$ ) を表し、 $R_{12}$  は  $-NR_{15}$  ( $R_{16}$ ) を表す。 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  および  $R_{16}$  はアルキル基又は芳香族基を表す。ここで、 $R_{11}$  と  $R_{15}$  および  $R_{13}$  と  $R_{15}$  はアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又はアルケニレン基を介して環を形成することもより好ましい。

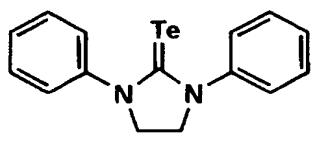
#### 【0173】

以下に本発明の一般式（7-2）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

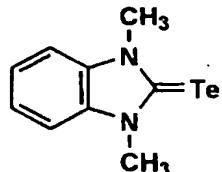
#### 【0174】

## 【化50】

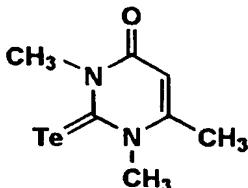
7-2-1



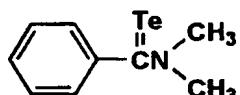
7-2-2



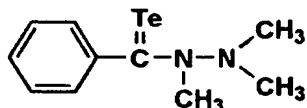
7-2-3



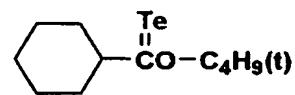
7-2-4



7-2-5



7-2-6



## 【0175】

本発明の一般式（7-2）で表されるテルル増感剤の他の例としては特開平5-45769号公報に記載の化合物を使うことができる。

## 【0176】

次に前記一般式（7-3）～（7-5）の化合物について説明する。

一般式（7-3）において、Xは同じか又は異なるCOR、CSR、CN(R)<sub>2</sub>、CR、P(R)<sub>2</sub>又はP(OR)<sub>2</sub>基（Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、単環系又は縮合環系における炭素数6～10の炭素環式又はヘテロ環式アリール基である。）を表し、それらの基は基中の前記炭素原子又は燐原子を介して二個の硫黄原子に結合されている。pは2又は4である。

## 【0177】

一般式（7-3）において、好ましくは、Xは、同じか又は異なるCOR、CSR、CN(R)<sub>2</sub>、P(R)<sub>2</sub>又はP(OR)<sub>2</sub>基を表し、より好ましくは、Xは、同じか又は異なるCN(R)<sub>2</sub>基である。従って、複数のX基は一般式（7-3）の化合物中で同じか又は異なる基であることが可能である。

## 【0178】

「X」を規定するために用いられる「R」基は、炭素数1～20の好適な置換又は非置換アルキル基（メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、オクチル、デシル、トリメチルシリルメチルおよび3-トリメチルシリル-n-プロピルなどのすべての可能な異性体を含む）、炭素数2～20の置換又は非置換アルケニル基（エテニル、1-プロペニルおよび2-プロペニルなどのすべての可能な異性体を含む）、あるいは単環系又は縮合環系における炭素数6～10の置換又は非置換炭素環式又はヘテロ環式アリール基（Ar）[フェニル、4-メチルフェニル、アントリル、ナフチル、p-メトキシフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、p-トリル、メシチル、ピリジル、キシリル、インデニル、2, 4, 6-トリ(t-ブチル)フェニル、ペンタフルオロフェニル、p-メトキシフェニルおよび2-フェニルエチルなど]であることが可能である。好ましくは、Rは、トリメチルシリルメチルおよび3-トリメチルシリル-n-プロピルなどの炭素原子1～8の置換又は非置換アルキル基である。複数のR基は各分子中で同じ基又は異なる基であることが可能である。さらに、複数のR基は互いに結合して置換又は非置換5員～7員ヘテロ環を形成することが可能である。又、pは2又は4、好ましくは2である。

### 【0179】

一般式(7-4)において、Lは中性ルイス塩基から誘導された同じか又は異なる配位子を表す。X<sub>1</sub>は、同じか又は異なるハロゲン原子、OCN、SCN、S<sub>2</sub>CN(R)<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>COR、S<sub>2</sub>CSR S<sub>2</sub>P(OR)<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>P(R)<sub>2</sub>、SeCN、TeCN、CN、SR、OR、N<sub>3</sub>、アルキル基、アリール基又はO<sub>2</sub>CR基(Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、単環系又は縮合環系における炭素数6～10の炭素環式又はヘテロ環式アリール基である。)を表す。mは0、1、2又は4であり、nは2又は4である。但し、mが0又は2である場合にnは2又は4であることを条件とする。しかし、mが0又は2である場合、nは2又は4であり、mが1又は4である場合、nは2である。

### 【0180】

一般式(7-4)において、好ましくは、Lは、チオウレア又は置換チオウレ

アから誘導された同じか又は異なる配位子であり、より好ましくは、Lは以下で定義されるようなチオウレアから誘導された同じか又は異なる配位子である。一般式（7-4）化合物中の複数のL基は同じ基又は異なる基であることが可能である。

#### 【0181】

一般式（7-4）において、好ましくは、X<sub>1</sub>は、ハロゲン原子（クロロ又はブロモなど）、SCN又はS<sub>2</sub>CN（R）<sub>2</sub>基を表し、より好ましくは、X<sub>1</sub>はクロロ又はブロモなどのハロゲン原子を表す。複数のX<sub>1</sub>基は一般式（7-4）化合物中で同じ基又は異なる基であることが可能である。

#### 【0182】

一般式（7-4）において、好ましくは、mは2であり、nは2又は4である。

#### 【0183】

一般式（7-5）において、X<sup>2</sup>は、ハロゲン原子、OCN、SCN、S<sub>2</sub>CN（R）<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>COR、S<sub>2</sub>CSR S<sub>2</sub>P（OR）<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>P（R）<sub>2</sub>、SeCN、TeCN、CN、SR、OR、N<sub>3</sub>、アルキル基、アリール基又はO<sub>2</sub>CR基を表す。ここで、Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、単環系又は縮合環系における炭素数6～10の炭素環式又はヘテロ4-2環式アリール基である。R'はアルキル又はアリール基を表す。

#### 【0184】

一般式（7-5）において、好ましくは、X<sup>2</sup>は、ハロゲン原子、SCN又はSeCN基を表す。より好ましくは、X<sup>2</sup>はクロロ、ブロモ又はSCN基を表す。一般式（7-5）化合物中の複数のX<sup>2</sup>基は同じ基又は異なる基であることが可能である。

#### 【0185】

一般式（7-5）において、好ましくは、R'は、炭素数1～10のアルキル基であり、置換基を有していても良い。複数のR'基は一般式（7-5）化合物中で同じ基又は異なる基であることが可能である。

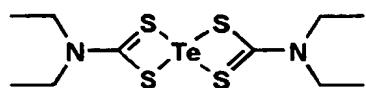
#### 【0186】

以下に本発明の一般式（7-3）～（7-5）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

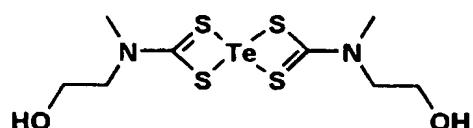
## 【0187】

## 【化51】

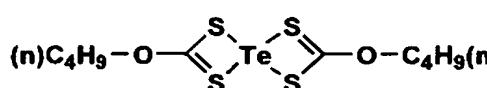
7-3-1



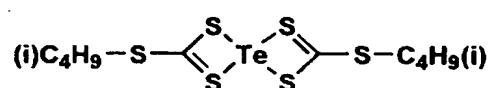
7-3-2



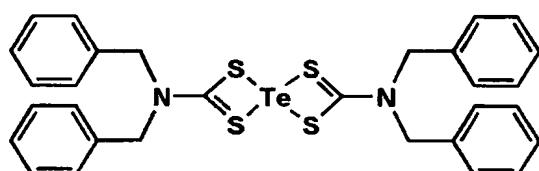
7-3-3



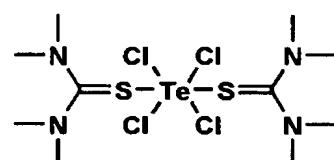
7-3-4



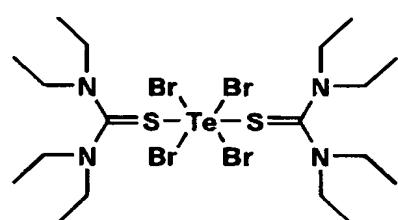
7-3-5



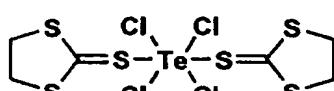
7-4-1



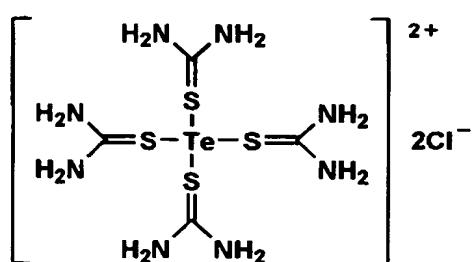
7-4-2



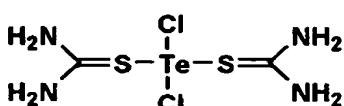
7-4-3



7-4-4



7-4-5



## 【0188】

7-4-6 ; Te (フェニル) <sub>2</sub> (S<sub>2</sub>CO-エチル) <sub>2</sub>

7-4-7 ; Te (ピリジル) <sub>2</sub>Br <sub>2</sub>

7-4-8 : Te (フェニル) Br

7-4-9 ; Te (p-トリル) (S<sub>2</sub>CO-ブチル)

7-4-10 ; Te (p-アニシル) [(S<sub>2</sub>CN (エチル) <sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br

7-5-1 ; PdBr<sub>2</sub> [Te (p-アニシル) <sub>2</sub>]<sub>2</sub>

7-5-2 ; PdCl<sub>2</sub> [Te (メシチル) <sub>2</sub>]<sub>2</sub>

7-5-3 ; Pd (SCN) <sub>2</sub> {Te [CH<sub>2</sub>Si (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>]<sub>2</sub>} <sub>2</sub>

7-5-4 ; Te (S<sub>2</sub>P (O-エチル) <sub>2</sub>) <sub>2</sub>

7-5-5 ; Te (S<sub>2</sub>P (n-ブチル) <sub>2</sub>) <sub>2</sub>

7-5-6 ; Te (S<sub>2</sub>C-フェニル) <sub>2</sub>

7-5-7 ; Te (S<sub>2</sub>CS-i-プロピル) <sub>2</sub>

本発明の一般式(7-3)～(7-5)で表されるテルル増感剤の他の例としては特開2002-278019号公報に記載の化合物を使うことができる。

### 【0189】

本発明において有用なテルル含有化学増感剤は、容易に入手できる出発材料および公知の手順を用いて調製することが可能であり、出発材料および手順は、例えば、K. J. Irgolicによる「The Organic Chemistry of Tellurium」, Gordon and Breach, NY, 1974、K. J. Irgolicによる「Houben Weyl Methods of Organic Chemistry」, Vol. E12 b, Organotellurium Compounds)、D. Klaman編, George Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, 1990, 「Synthetic Method of Organometallic and Inorganic Chemistry」、W. A. HerrmannおよびC. Zybill編, George Thieme Verlag, NY, 1997, Vol. 4, Chapter 3: K. J. Irgolic, 「Tellurium and its Compounds, The Chemistry of Organic Selenium

and Tellurium Compounds, Vol. 1 (1986) およびVol. 2 (1987), S. Patai and Z. Rappoport編, Wiley, New York, H. J. Gysling, H. R. LussおよびD. L. Smithによる, Inorg. Chem. 1979, 18, 2696ならびにH. J. Gysling, M. Lelelental, M. G. MasonおよびL. J. Gerenserによる, J. Phot. Sci., 1982, 30, 55に記載されている通りである。O. FossおよびW. J. Ohannessenによる, Acta Chem. Scand., 1961, 15, 1939に記載されたように化合物 II-1 [TeCl<sub>4</sub> (テトラメチルチオウレア)<sub>2</sub>] を調製した。化合物 (7-4-1) の代表的な合成は、米国特許出願09/第746, 400号に対応する国際公開公報に示されている。

### 【0190】

次に前記一般式 (7-6) の化合物について説明する。一般式 (7-6)において、R<sub>31</sub>及びR<sub>32</sub>は同じであっても異なっていてもよく、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、-(C=Y')-R<sub>33</sub>を表す。R<sub>33</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、NR<sub>34</sub>(R<sub>35</sub>)、OR<sub>36</sub>又はSR<sub>37</sub>を表し、Y'は酸素原子、硫黄原子又はNR<sub>38</sub>を表す。R<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>およびR<sub>38</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表し、nは1又は2を表す。

### 【0191】

一般式 (7-6)においてR<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>およびR<sub>38</sub>で表される脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基は前記一般式 (7-1) の各々と同意義を表す。又R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>およびR<sub>38</sub>で表される脂肪族基、芳香族基およびヘテロ環基は一般式 (7-1) であげた置換基で置換されていてもよい。ここで、R<sub>31</sub>とR<sub>32</sub>およびR<sub>34</sub>とR<sub>35</sub>は結合して環を形成してもよい。一般式 (7-6) 中、好ましくはR<sub>31</sub>およびR<sub>32</sub>はヘテロ環基又は-(C=Y')-R<sub>33</sub>を表す。R<sub>33</sub>はNR<sub>34</sub>(R<sub>35</sub>)又はOR<sub>36</sub>を表し、Y'は酸素原子を表す。R<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>およびR<sub>36</sub>は脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。一般式 (7-6) 中、より好ましくはR<sub>31</sub>およびR<sub>32</sub>は-(C=Y')-R<sub>33</sub>を表す。R<sub>33</sub>はNR<sub>34</sub>(R<sub>35</sub>)を表し、Y'は酸素原子を表す。R<sub>34</sub>

およびR<sub>35</sub>は脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。

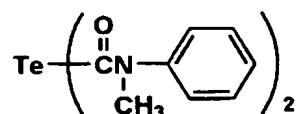
【0192】

以下に本発明の一般式（7-6）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

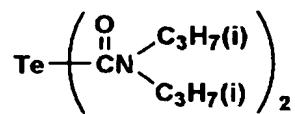
【0193】

## 【化52】

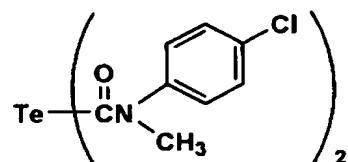
7-6-1



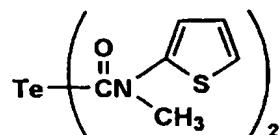
7-6-2



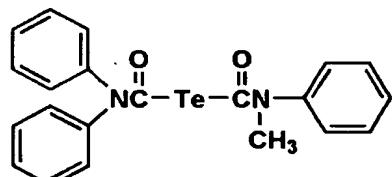
7-6-3



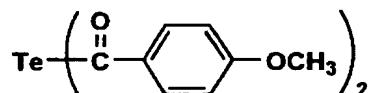
7-6-4



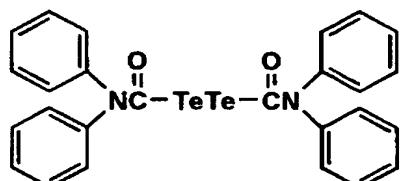
7-6-5



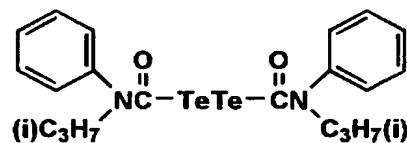
7-6-6



7-6-7



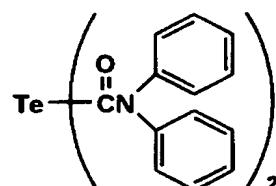
7-6-8



7-6-9



7-6-10



## 【0194】

本発明の一般式（7-6）で表されるテルル増感剤の他の例としては特開平5-313284号公報に記載の化合物を使うことができる。

## 【0195】

次に、本発明の実施技術において有用な金（III）含有化合物について説明する。前記一般式（8）において、 $L'$  は、同じか又は異なる配位子を表し、各配位子は金との結合を形成することが可能な少なくとも1個のヘテロ原子を含み、 $Y$  はアニオンであり、 $r$  は1～8の整数であり、 $q$  は0～3の整数である。

### 【0196】

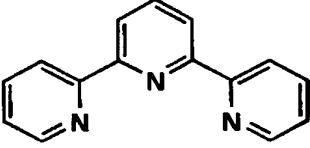
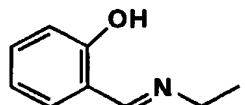
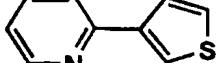
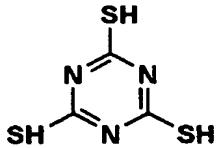
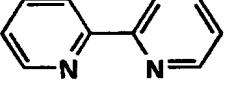
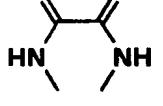
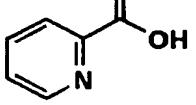
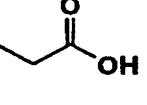
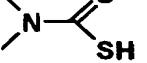
より特に、 $L'$  は、少なくとも1個の酸素、窒素、硫黄又は燐原子を含む同じか又は異なる配位子を表す。こうした配位子の例には、ピリジン、ビピリジン、ターピリジン、 $P$ （フェニル）<sub>3</sub>、カルボキシレート、イミン、フェノール、メルカプトフェノール、イミダゾール、トリアゾールおよびジチオオキサミドが挙げられるが、それらに限定されない。好ましい $L'$  配位子は、ターピリジン、 $P$ （フェニル）<sub>3</sub>およびサリチルイミン化合物から誘導される。又、上述した一般式（8）において、 $Y$  は適切な電荷を有する適切な対アニオンを表す。有用なアニオンには、ハロゲン化物（塩化物および臭化物など）、過塩素酸塩、テトラフルオロ硼酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、メチルスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、テトラフルオロアンチモン酸塩および硝酸塩が挙げられるが、それらに限定されない。ハロゲン化物は好ましい。一般式（8）の構造においては、1～8（好ましくは1～3）の整数である $r$  も含み、 $q$  は0又は1～3（好ましくは3）の整数である。有用な金（III）含有化学増感剤は、公知の方法を用いて調製することが可能である。代表的な合成方法は、下の表1において示された文献引例中に記載されている。さらに、アルファ・エーサー（A l f a A e s a r）（マサツセッチュ州ウォードヒル）を含む種々の商業的供給業者から幾つかの金（III）含有化合物を購入することができる。

### 【0197】

本発明の実施技術において有用な特に有用な金（III）含有化学増感剤は、以下の化合物（8-1）～（8-10）である。

### 【0198】

## 【化53】

化合物	Au(III)錯体	配位子—H(L'—H)	調製方法
8-1	$\text{AuL}' \text{ClBr}_2$	$\text{P}(\text{フェニル})_3$	F.Mann等の、 J.Chem.Soc., 1940,1235
8-2	$\text{AuL}' \text{Cl}_3$	 テルビリシン	L.Hollis等の、 J.Am.Chem.Soc., 1983,105,4293
8-3	$\text{AuL}' \text{Br}_2$		A.Dar等の、 J.Chem.Soc., Dalton Trans.,1992,1907
8-4	$\text{AuL}' \text{Cl}_3$		Y.Fuchita等の、 J.Chem.Soc.,Dalton Trans., 1999,4431
8-5	$\text{L}' [\text{AuP}(\text{フェニル})_3]_3$		W.Hunks等、 Inorg.Chem., 1999,38,5930
8-6	$\text{AuL}' \text{Cl}_3$		M.Cinella等の、 J.Chem.Soc.,Dalton Trans., 1998,1735
8-7	$\text{AuH(L')}_2\text{Cl}_2$		B.Slootmaekers等の、 Spectrochim.Acta. 1996,52A,1255
8-8	$\text{AuL}' \text{Cl}_2$		A.Dar等の、 J.Chem.Soc., Dalton Trans.,1992,1907
8-9	$\text{Au}_2\text{Zn}(L')_8$		P.G.Jones等の、 Acta Cryst., 1988,C44 1196
8-10	$\text{Au(L')}_2\text{Br}$		D.J.Radanovic等の、 Trans.Met.Chem. 1996,21,169

## 【0199】

本発明の一般式（8）で表される金増感剤の他の例としては特開2002-2

78019号公報に記載の化合物を使うことができる。

### 【0200】

上述したように、本明細書において記載された一種以上の金（III）含有化合物は、すべて化学増感剤として一種以上の硫黄、セレン又はテルル含有化合物と組み合わせて用いられる。

### 【0201】

以下、本発明で好ましく用いることのできる銀イオン還元剤について説明する。本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に内蔵させる好適な銀イオン還元剤の例は、米国特許第3, 770, 448号、同第3, 773, 512号、同第3, 593, 863号の各明細書、及びResearch Disclosure（以後、RDと略す場合がある）No. 17029及びRD No. 29963に記載されており、公知の銀イオン還元剤の中から適宜選択して使用することができますが、有機銀塩に脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合には、2個以上のフェノール基がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等）又はアシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基等）が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン基又は硫黄によって連結されたビスフェノール類を用いることができる。

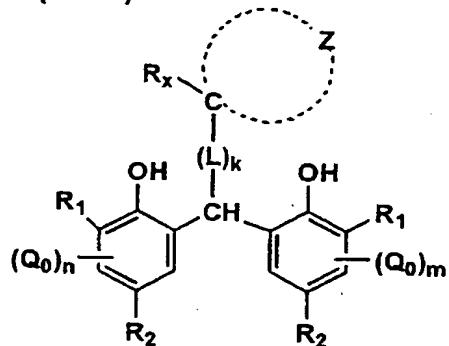
### 【0202】

特に本発明に好ましく用いられる銀イオン還元剤としては、下記一般式（A-1）、より好ましくは下記一般式（A-2）、下記一般式（A-4）又は下記一般式（A-5）の化合物が用いられる。

### 【0203】

## 【化54】

一般式(A-1)



## 【0204】

一般式 (A-1)において、Zは炭素原子と共に3～10員環を構成するのに必要な原子群を表し、Rxは水素原子、又はアルキル基を表す。R1、R2、Q0は各々ベンゼン環上に置換可能な基を表し、Lは2価の連結基を表し、kは0～1の整数を表し、n及びmは0～2の整数を表す。複数のR1、R2、Q0は同じでも異なっていてもよい。

## 【0205】

一般式 (A-1) 中、Zは炭素原子と共に3～10員環を構成するのに必要な原子群を表し、Zは3～10員の非芳香族環又は5～6員の芳香族環であるのが好ましく、3～10員の非芳香族環であるのがより好ましい。該環として具体的に3員環としてはシクロプロピル、アジリジル、オキシラニル、4員環としてはシクロブチル、シクロブテニル、オキセタニル、アゼチジニル、5員環としてはシクロペンチル、シクロペンテニル、シクロペントジエニル、テトラヒドロフラン、ピロリジニル、テトラヒドロチエニル、6員環としてはシクロヘキシリ、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、テトラヒドロピラニル、ピラニル、ピペリジニル、ジオキサンニル、テトラヒドロチオピラニル、ノルカラニル、ノルピナニル、ノルボルニル、7員環としてはシクロヘプチル、シクロヘプチニル、シクロヘptaジエニル、8員環としてはシクロオクタニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、シクロオクタトリエニル、9員環としてはシクロノナニル、シクロノネニル、シクロノナジエニル、シクロノナトリエニル、10員環と

してはシクロデカニル、シクロデケニル、シクロデカジエニル、シクロデカトリエニル等の各基が挙げられる。

### 【0206】

好ましくは3～6員環であり、より好ましくは5～6員環であり、最も好ましくは6員環であり、その中でもヘテロ原子を含まない炭化水素環が好ましい。該環はスピロ原子を通じて他の環とスピロ結合を形成してもよいし、芳香族環を含む他の環と如何様にも縮環してよい。又環上には任意の置換基を有することができる。前記炭化水素環は $-C=C-$ や $-C\equiv C-$ を含むアルケニル構造やアルキニル構造を含む炭化水素環であることが特に好ましい。

### 【0207】

該置換基として具体的には、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等）、アルケニル基（例えば、エチニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペントニル基、1-メチル-3-ブテニル基等）、シクロアルケニル基（例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、1-プロピニル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等）、アルキルカルボニルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等）、カルボキシル基、アルキルカルボニルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基等）、ウレイド基（例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基等）、アルキルスルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等）、スルファモイル基（スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等）、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホニアミド基（例えば、メタンスルホニアミ

ド基、ブタンスルホンアミド基等）、アルキルアミノ基（例えばアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基等）、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等）、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等）、アルキニルアミノ++カルボニル基（例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等）、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルフイニルアミノカルボニル基、エタンスルフイニルアミノカルボニル基等）等が挙げられる。又、置換基が2つ以上ある場合は、同じでも異なっていてもよい。特に好ましい置換基はアルキル基である。

### 【0208】

次に、Zが5～6員の芳香族環状基である場合について説明する。芳香族炭素環としては、単環でも縮環していてもよく、好ましくは炭素数6～30の単環又は二環の芳香族炭素環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等）が挙げられるが、好ましく用いられるのは、ベンゼン環である。又、芳香族ヘテロ環として好ましくは縮合環を有していてもよい5～6員の芳香族ヘテロ環である。更に好ましくは縮合環を有していてもよい5員の芳香族ヘテロ環である。この様なヘテロ環として、好ましくはイミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、ピロール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プロテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、ピロール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、チアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくはチオフェン、フラン、チアゾールである。上記環は芳香族環を含む他の環と如何様にも縮環してよい。又環上には任意の置換基を有することができ

る。該置換基としては前述した3～10員の非芳香族環状基上の置換基と同じものを挙げることができる。Zが5～6員の芳香族環状基である場合、最も好ましいのはZが5員の芳香族ヘテロ環基である。

### 【0209】

$R_1$ 及び $R_2$ は水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表すが、アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-ブロペニル基、3-ペントニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。 $R_1$ として好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。更に好ましくはメチル基、t-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくはt-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基である。 $R_2$ として好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。更に好ましくは、メチル基、2-ヒドロキシエチル基である。 $R_1$ 及び $R_2$ で表されるアリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。 $R_1$ 及び $R_2$ で表されるヘテロ環基として具体的にはピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、イミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基等の芳香族ヘテロ環基やピペリジノ基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロピラニル基等の非芳香族ヘテロ環基が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよく、該置換基としては前述の環上の置換基を挙げができる。

### 【0210】

$R_1$ 及び $R_2$ の最も好ましい組合せは $R_1$ が第3級アルキル基（例えばt-ブチ

ル基、1-メチルシクロヘキシル基等) であり、R<sub>2</sub>が第1級アルキル基(例えばメチル基、2-ヒドロキシエチル基等)である。

### 【0211】

R<sub>X</sub>は水素原子、又はアルキル基を表すが、アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、i-s-o-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基等が挙げられる。好ましくはR<sub>X</sub>は水素原子である。

### 【0212】

Q<sub>0</sub>はベンゼン環上に置換可能な基を表すが、具体的には炭素数1～25のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、ハロゲン化アルキル基(トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等)、シクロアルキル基(シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、アルキニル基(プロパルギル基等)、グリジル基、アクリレート基、メタクリレート基、アリール基(フェニル基等)、ヘテロ環基(ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等)、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、アルコキカルボニル基(メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基(メタ

ンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレタン基(メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等)、カルバモイル基(アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、アミド基(アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサンアミド基、ベンズアミド基等)、スルホニル基(メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、オキザモイル基等を挙げることができる。又これらの基は更にこれらの基で置換されていてもよい。n及びmは0～2の整数を表すが、最も好ましくはn、m共に0の場合である。

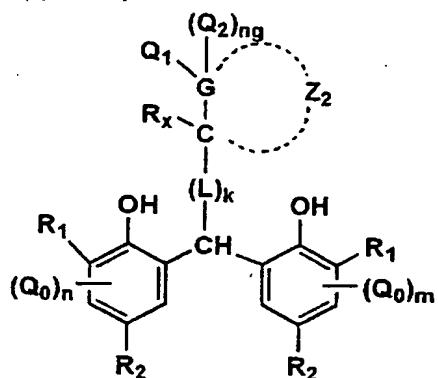
### 【0213】

Lは2価の連結基を表すが、好ましくはメチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基であり、炭素数は1～20が好ましく、1～5がより好ましい。kは0～1の整数を表すが最も好ましくはk=0の場合である。

### 【0214】

## 【化55】

## 一般式(A-2)



## 【0215】

一般式 (A-2)において、 $Q_1$ はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 $Q_2$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。Gは窒素原子又は炭素原子を表すが、Gが窒素原子の場合、 $n_g$ は0であり、Gが炭素原子の場合、 $n_g$ は0又は1である。 $Z_2$ は炭素原子及びGと共に3～10員の非芳香族環を構成するのに必要な原子群を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_x$ 、 $Q_0$ 、 $L$ 、 $k$ 、 $n$ 、及び $m$ は前記一般式 (A-1)におけるものと同義である。

## 【0216】

一般式 (A-2) 中、 $Q_1$ はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 $Q_2$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表すが、ハロゲン原子として具体的には塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。好ましくはフッ素、塩素、臭素である。アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エティル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-ブロペニル基、3-ペントニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-ブロピニル基等が挙げられる。より好ま

しくは、メチル基、及びエチル基である。アリール基として具体的にはフェノル基、ナフチル基が挙げられる。ヘテロ環基としてはピリジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基等の5～6員環のヘテロ芳香族基が好ましく挙げられる。Gは窒素原子又は炭素原子を表すが、好ましくは炭素原子である。n gは0又は1を表すが好ましくは1である。

### 【0217】

Q<sub>1</sub>として最も好ましくはメチル基であり。Q<sub>2</sub>として好ましくは水素原子、又はメチル基であり最も好ましくは水素原子である。

### 【0218】

Z<sub>2</sub>は炭素原子及びGと共に3～10員の非芳香族環を構成するのに必要な原子群を表すが、該3～10員の非芳香族環としては、前述の一般式（A-1）におけるものと同義である。

### 【0219】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>X</sub>、Q<sub>0</sub>、k、n、及びmは一般式（A-1）におけるものと同義である。

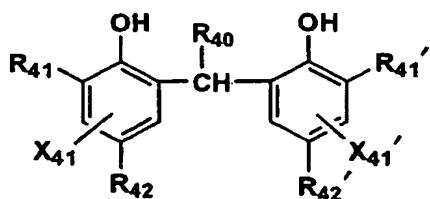
### 【0220】

次に本発明に関わる一般式（A-4）又は一般式（A-5）で表される、銀イオン還元剤について説明する。

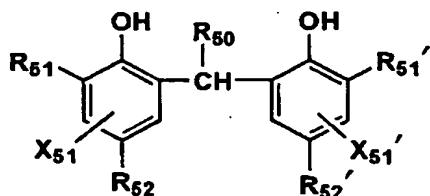
### 【0221】

## 【化56】

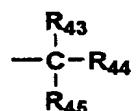
## 一般式(A-4)



## 一般式(A-5)



## 一般式(A)



## 【0222】

上記式中、R<sub>40</sub>は、上記一般式 (A) を表す。R<sub>43</sub>～R<sub>45</sub>は各々水素原子又は置換基を表す。前記一般式 (A) のCがR<sub>43</sub>～R<sub>45</sub>のどれとも環を形成しない場合は、R<sub>40</sub>は少なくとも1つの置換されてもよいエチレン基、又は置換されてもよいアセチレン基を含む。一般式 (A) のCがR<sub>43</sub>～R<sub>45</sub>のどれかと環を形成する場合、R<sub>40</sub>はこの環外に少なくとも1つの置換されてもよいエチレン基、又は置換されてもよいアセチレン基を含む。R<sub>41</sub>、R<sub>41'</sub>、R<sub>42</sub>、R<sub>42'</sub>、X<sub>41</sub>、X<sub>41'</sub>は各々、水素原子又は置換基を表す。R<sub>50</sub>は水素原子又は置換基を表す。R<sub>51</sub>、R<sub>51'</sub>、R<sub>52</sub>、R<sub>52'</sub>、X<sub>51</sub>、X<sub>51'</sub>は、各々水素原子又は置換基を表す。但し、R<sub>51</sub>、R<sub>51'</sub>、R<sub>52</sub>、R<sub>52'</sub>、X<sub>51</sub>、X<sub>51'</sub>の少なくとも1つが、置換されてもよいエチレン基又は置換されてもよいアセチレン基を含む。

### 【0223】

前記一般式（A-4）において、R<sub>40</sub>は前記一般式（A）を表すが、R<sub>43</sub>～R<sub>45</sub>は水素原子又は置換基を表す。R<sub>43</sub>～R<sub>45</sub>が表す置換基としては、例えば、アルキル基、（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、1-メチル-シクロヘキシル等の各基）、アルケニル基（ビニル、プロペニル、ブテニル、ペニテニル、イソヘキセニル、シクロヘキセニル、ブテニリデン、イソペンチリデン等の各基）、アルキニル基（エチニル、プロピニリデン等の各基）、アリール基（フェニル、ナフチル等の各基）、ヘテロ環基（フリル、チエニル、ピリジル、テトラヒドロフラニル等の各基）等の他、ハロゲン原子、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシリルオキシ、スルホニルオキシ、ニトロ、アミノ、アシリルアミノ、スルホニルアミノ、スルホニル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、スルホ等の各基が挙げられる。

### 【0224】

前記一般式（A）のCがR<sub>43</sub>～R<sub>45</sub>のどれとも環を形成しない場合は、R<sub>40</sub>は少なくとも1つの置換されてもよいエチレン基（2, 6-ジメチル-5-ヘプテニル、1, 5-ジメチル-4-ヘキセニル等）又は置換されてもよいアセチレン基（1-プロピニル等）を含む。

### 【0225】

前記一般式（A）のCがR<sub>43</sub>～R<sub>45</sub>のどれかと環（フェニル、ナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル等）を形成する場合、R<sub>40</sub>はこの環外に少なくとも1つの置換されてもよいエチレン基（ビニル、プロペニル、アクリルオキシ、メタクリルオキシ等）又は置換されていてもよいアセチレン基（エチニル、アセチレンカルボニルオキシ等）を含む。

### 【0226】

R<sub>41</sub>、R<sub>41'</sub>、R<sub>42</sub>、R<sub>42'</sub>、X<sub>41</sub>、X<sub>41'</sub>は、各々水素原子又は置換基を表すが、置換基としてはR<sub>43</sub>～R<sub>45</sub>の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

## 【0227】

$R_{41}$ 、 $R_{41}'$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{42}'$  としては好ましくはアルキル基であり、具体的には $R_{43} \sim R_{45}$ の説明で挙げたアルキル基の例と同様の基が挙げられる。

## 【0228】

前記一般式（A-5）において、 $R_{50}$ は、水素原子又は置換基を表すが、置換基としては一般式（A-4）の $R_{43} \sim R_{45}$ の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。 $R_{50}$ として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基であり、更に好ましくは水素原子又はアルキル基である。

## 【0229】

$R_{51}$ 、 $R_{51}'$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{52}'$ 、 $X_{51}$ 、 $X_{51}'$  は、各々水素原子又は置換基を表すが、置換基としては、一般式（A-4）の $R_{43} \sim R_{45}$ の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

## 【0230】

$R_{51}$ 、 $R_{51}'$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{52}'$  として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等であり、具体的には、 $R_{43} \sim R_{45}$ の説明で挙げたアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の例と同様の基が挙げられる。

## 【0231】

但し $R_{51}$ 、 $R_{51}'$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{52}'$ 、 $X_{51}$ 、 $X_{51}'$  の少なくとも1つが置換されてもよいエチレン基（ビニル、アリル、メタクリルオキシメチル等）又は置換されてもよいアセチレン基（エチニル、プロパルギル、プロパルギルオキシカルボニルオキシメチル等）を含む。

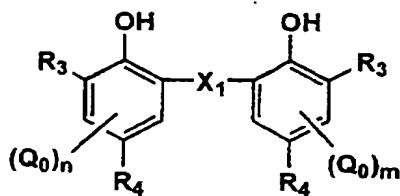
## 【0232】

本発明においては、前記一般式（A-1）で表される化合物と下記一般式（A-3）で表される化合物とを併用することが好ましい。併用比率としては〔一般式（A-1）の質量〕：〔一般式（A-3）の質量〕 = 95 : 5 ~ 55 : 45 が好ましく、より好ましくは 90 : 10 ~ 60 : 40 である。

## 【0233】

## 【化57】

## 一般式(A-3)



## 【0234】

前記一般式（A-3）中、 $\text{X}_1$ はカルコゲン原子又は $\text{CH}_\text{R}$ を表す。カルコゲン原子としては、硫黄、セレン、テルルであり、好ましくは硫黄原子である。 $\text{CH}_\text{R}$ における $\text{R}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を表し、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等であり、アルキル基としては置換、又は無置換の炭素数1～20のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキサジエニル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等である。

## 【0235】

これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、一般式（A-1）において記載した置換基を用いることができる。又、置換基が2つ以上ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

## 【0236】

$\text{R}_3$ はアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよいが、少なくとも一方は2級又は3級のアルキル基である。アルキル基としては置換又は無置換の炭素数1～20のものが好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、

1-メチルシクロプロピル基等が挙げられる。

### 【0237】

アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、例えばアリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。又、 $(Q_0)_n$  及び  $(Q_0)_m$  と飽和環を形成してもよい。 $R_3$  は、好ましくはいずれも 2 級又は 3 級のアルキル基であり、炭素数 2 以上、20 以下が好ましい。より好ましくは 3 級アルキル基である。更に好ましくは  $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくは 1-メチルシクロヘキシル基である。

### 【0238】

$R_4$  は水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、スルフィニル基、シアノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。複数の  $R_3$ 、 $R_4$  は同じでも異なっていてもよい。

### 【0239】

$R_4$  は炭素数 1 ~ 5 が好ましく、更に好ましくは炭素数 1 ~ 2 である。これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、一般式 (A-1) において記載した置換基を用いることができる。 $R_4$  は好ましくはいずれも炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

### 【0240】

$Q_0$  は一般式 (A-1) におけるものと同義である。又、 $Q_0$  は  $R_3$ 、 $R_4$  と飽和環を形成してもよい。 $Q_0$  は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

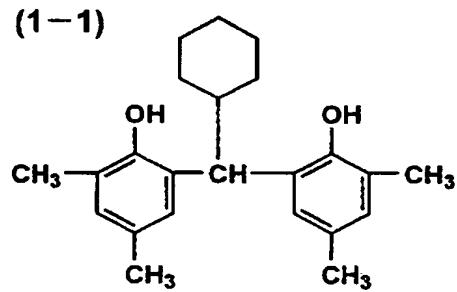
### 【0241】

以下に、本発明の一般式（A-1）～（A-5）で表される化合物の具体例を列記するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

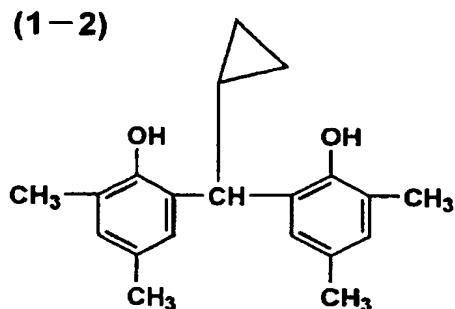
## 【0242】

## 【化58】

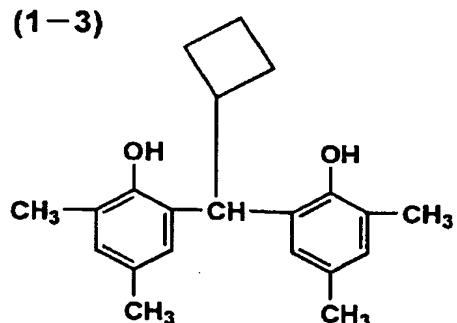
(1-1)



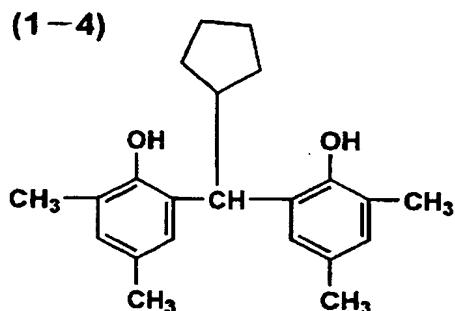
(1-2)



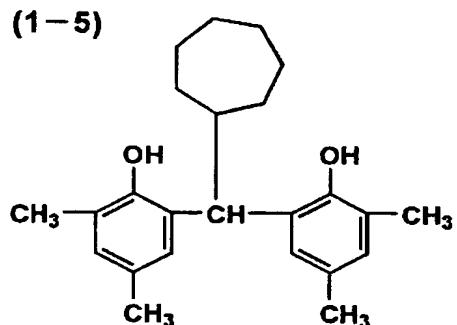
(1-3)



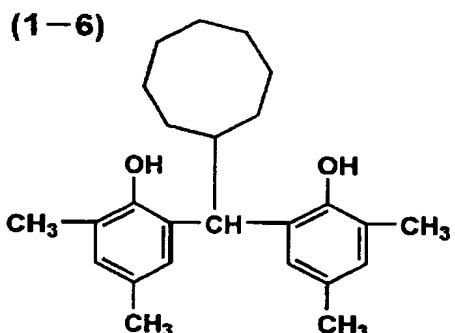
(1-4)



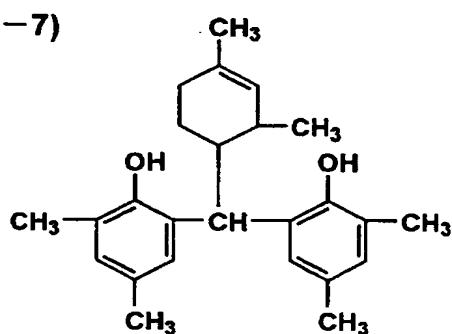
(1-5)



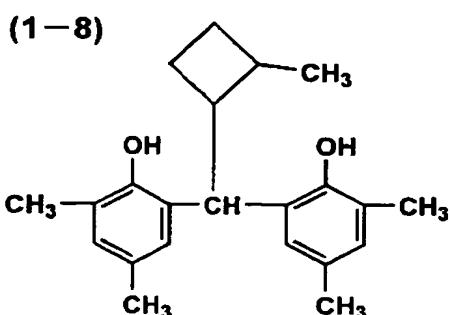
(1-6)



(1-7)



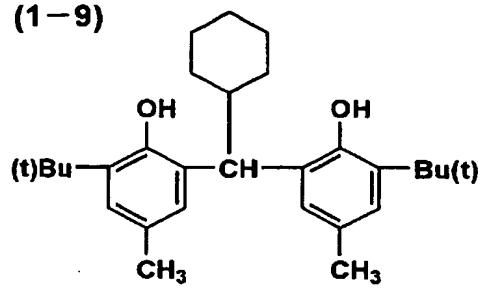
(1-8)



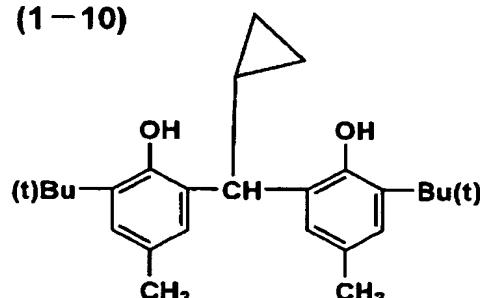
【0243】

【化59】

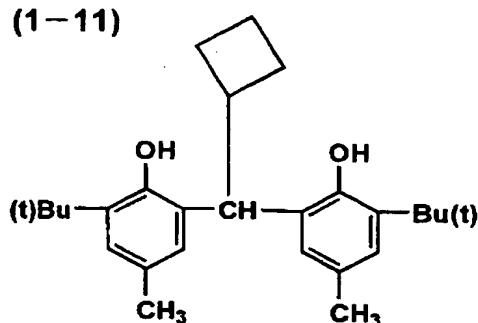
(1-9)



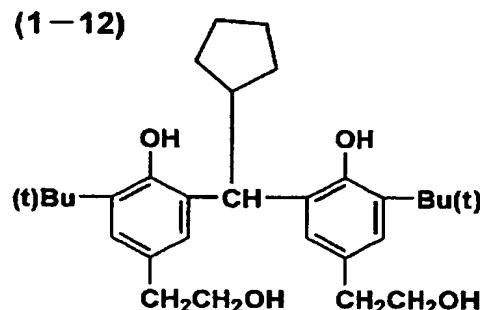
(1-10)



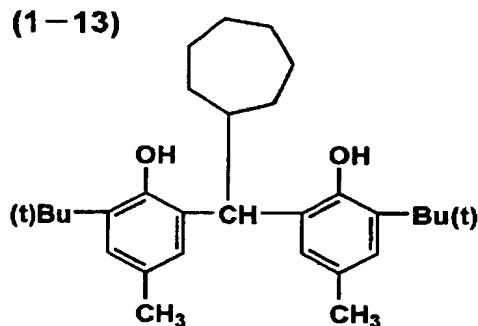
(1-11)



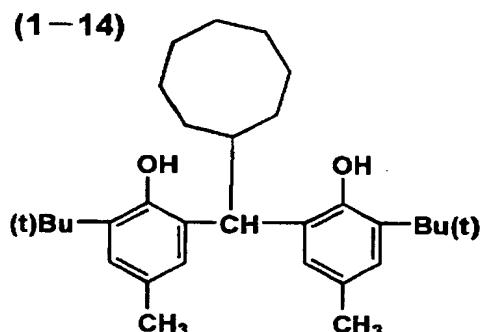
(1-12)



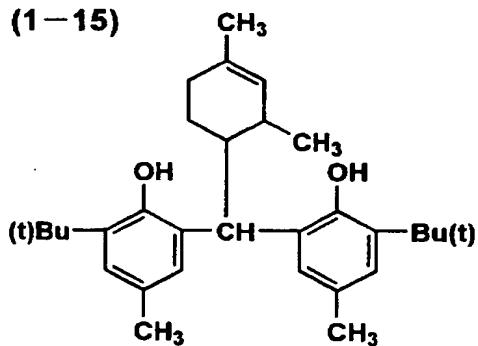
(1-13)



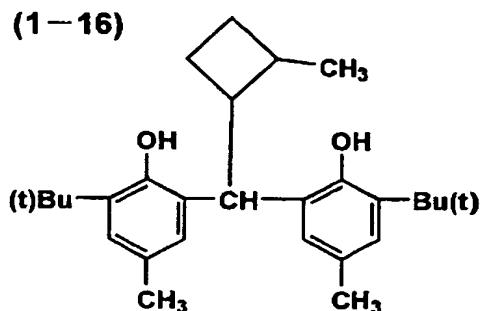
(1-14)



(1-15)



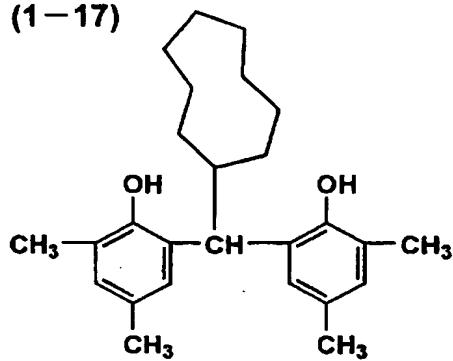
(1-16)



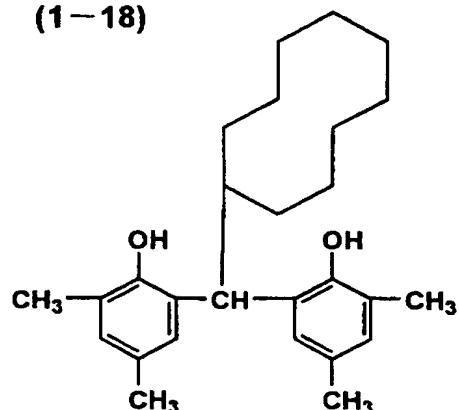
【0244】

【化60】

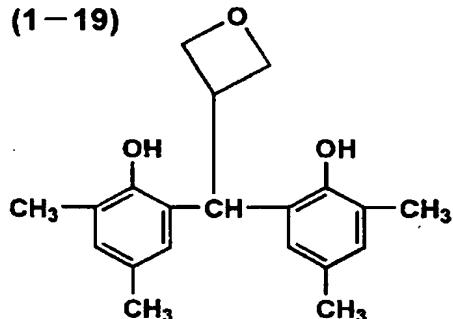
(1-17)



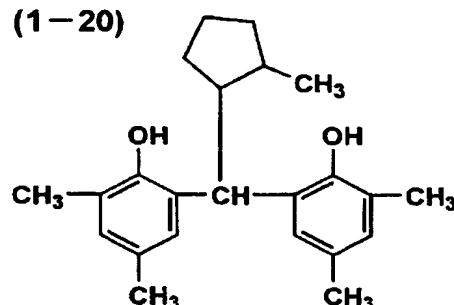
(1-18)



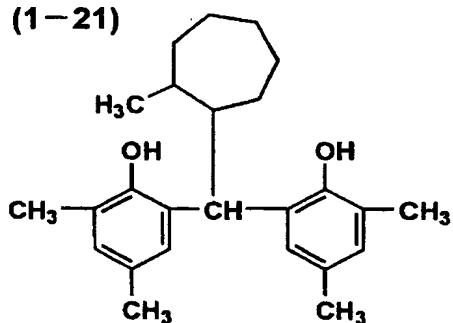
(1-19)



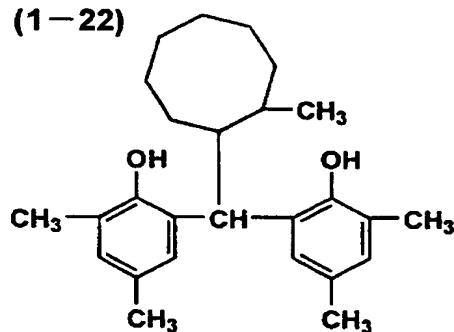
(1-20)



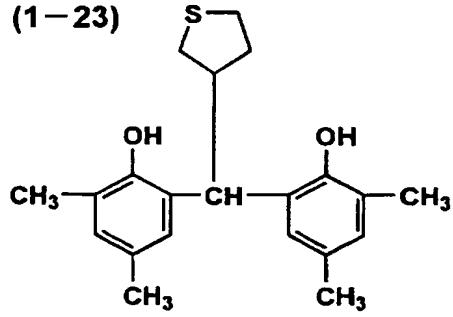
(1-21)



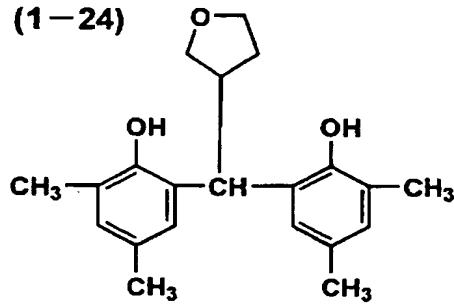
(1-22)



(1-23)

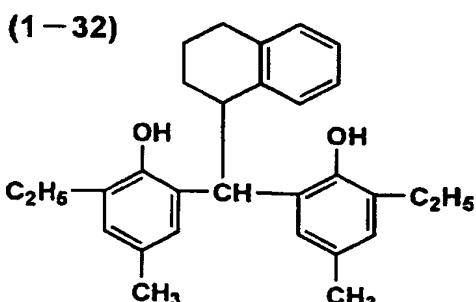
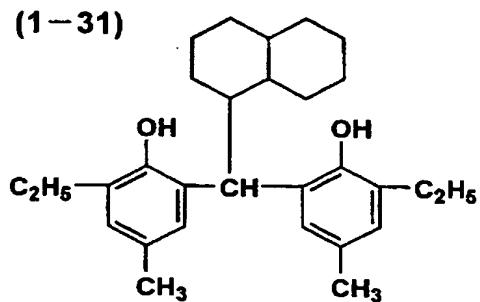
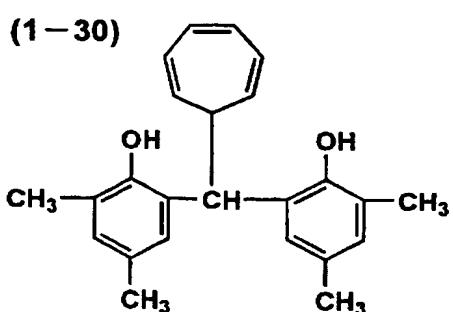
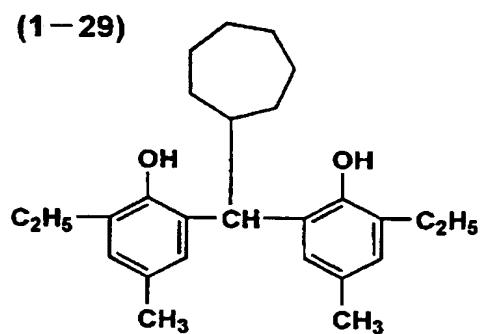
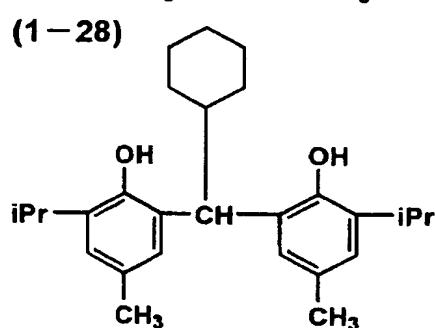
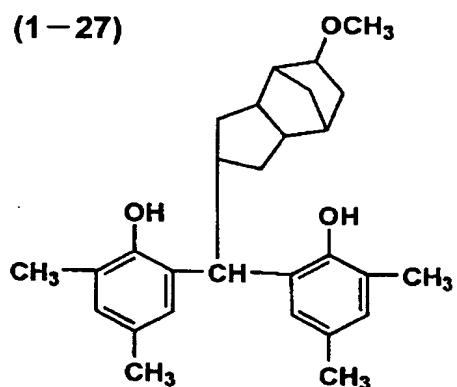
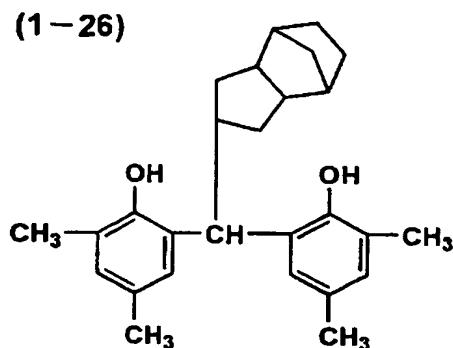
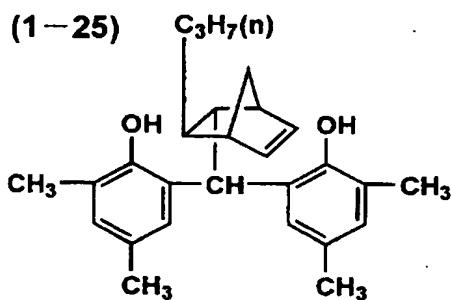


(1-24)



【0245】

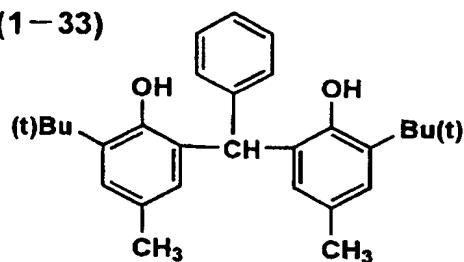
【化61】



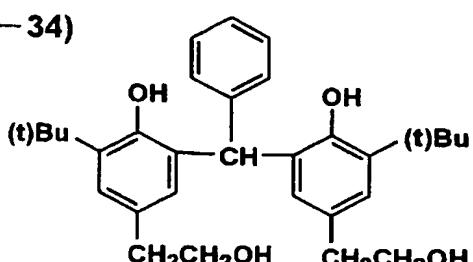
【0246】

【化62】

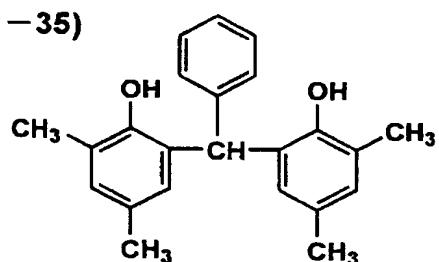
(1-33)



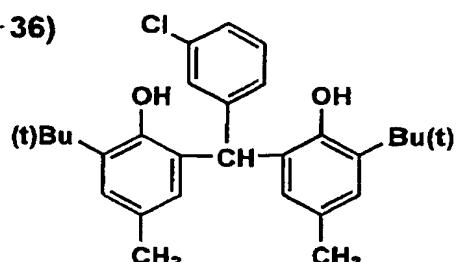
(1-34)



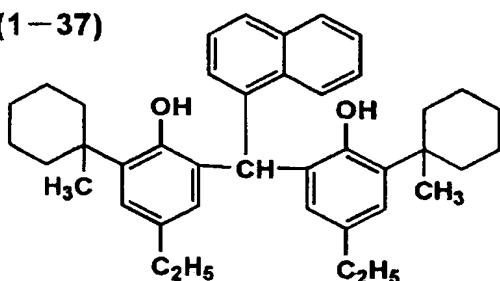
(1-35)



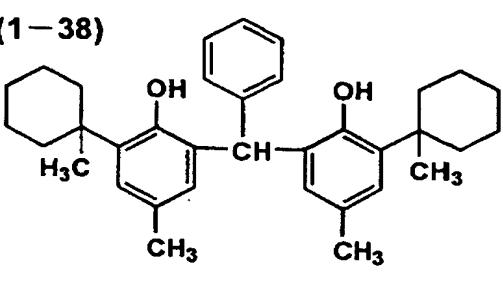
(1-36)



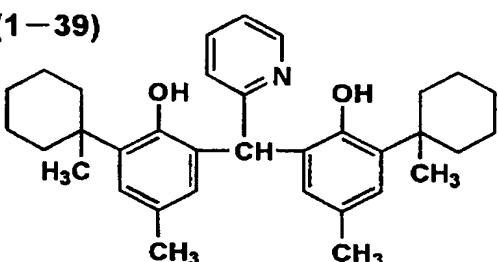
(1-37)



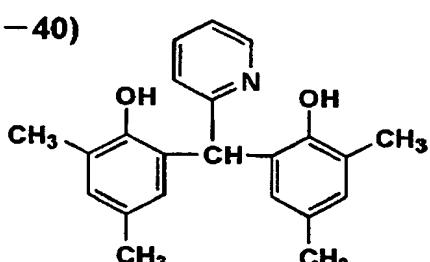
(1-38)



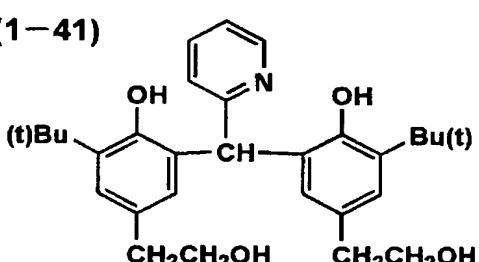
(1-39)



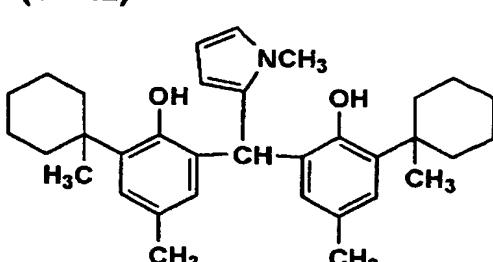
(1-40)



(1-41)



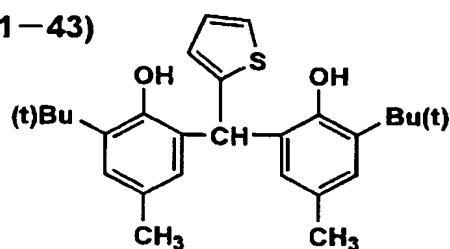
(1-42)



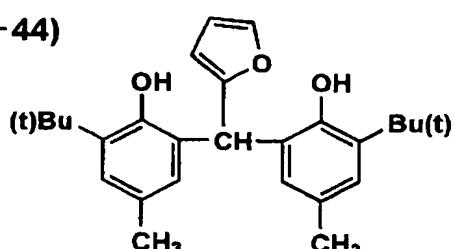
【0247】

【化63】

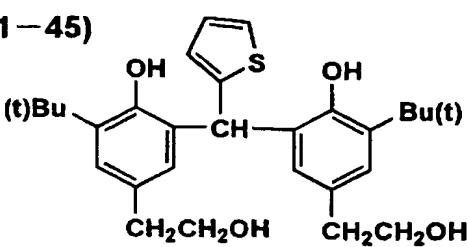
(1-43)



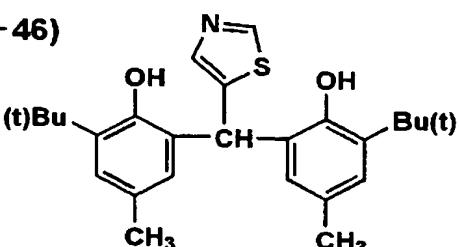
(1-44)



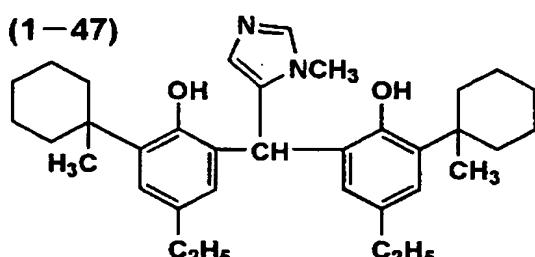
(1-45)



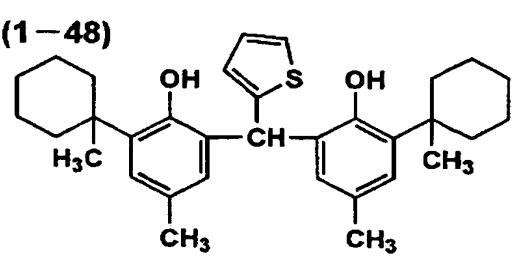
(1-46)



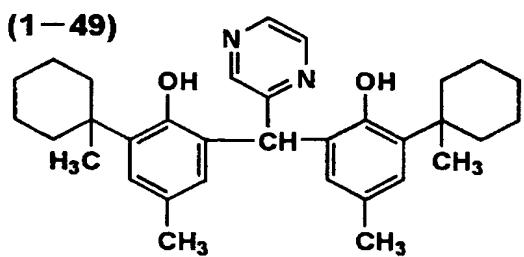
(1-47)



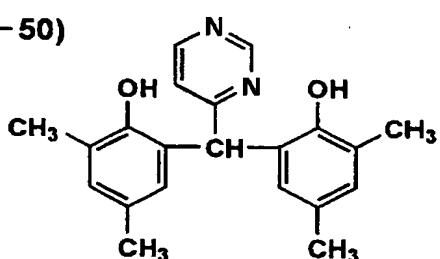
(1-48)



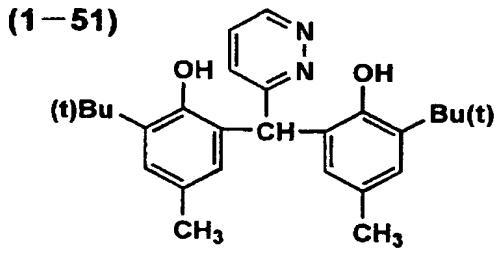
(1-49)



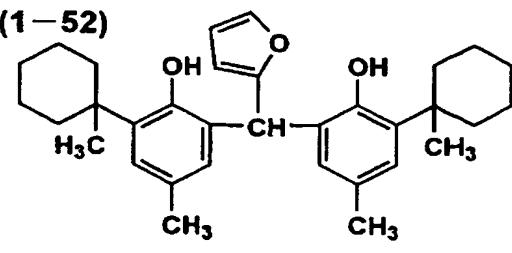
(1-50)



(1-51)



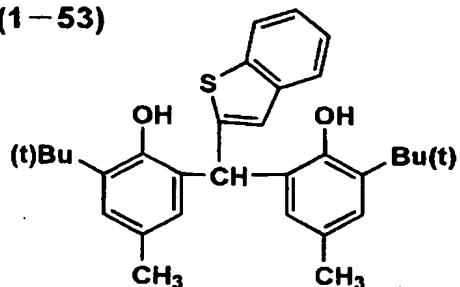
(1-52)



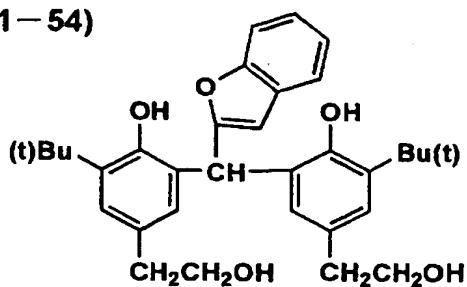
【0248】

【化64】

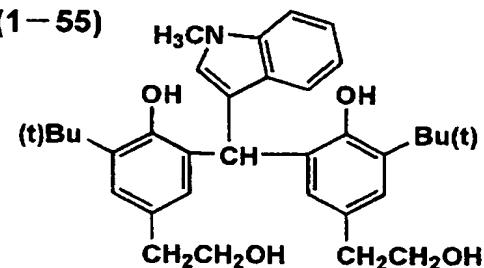
(1-53)



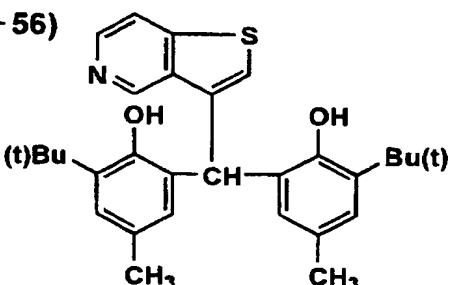
(1-54)



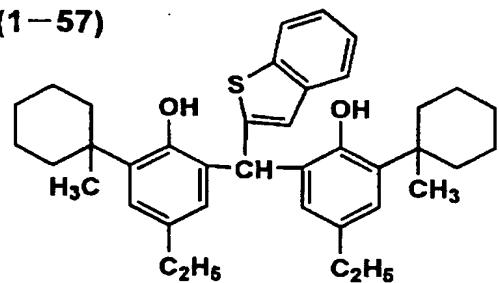
(1-55)



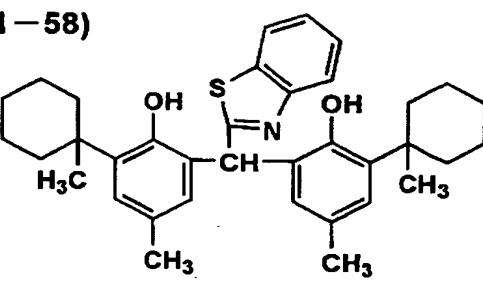
(1-56)



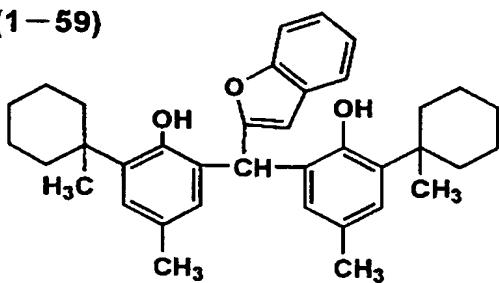
(1-57)



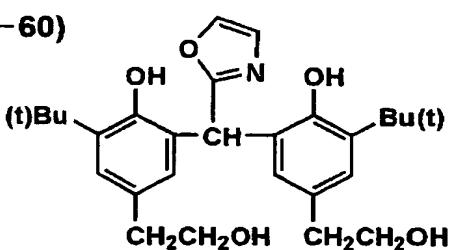
(1-58)



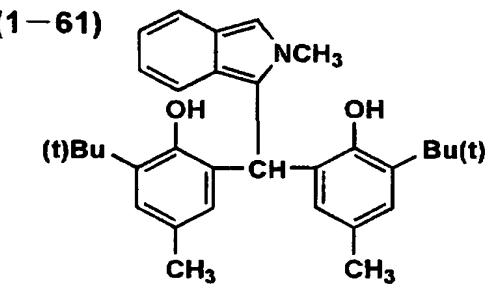
(1-59)



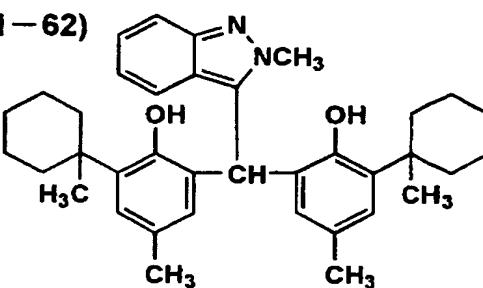
(1-60)



(1-61)



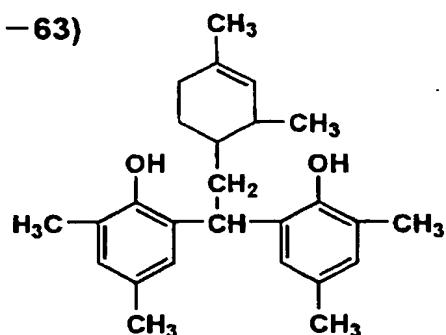
(1-62)



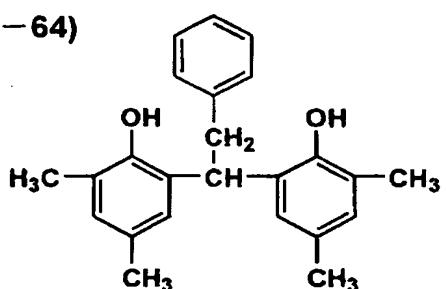
【0249】

【化65】

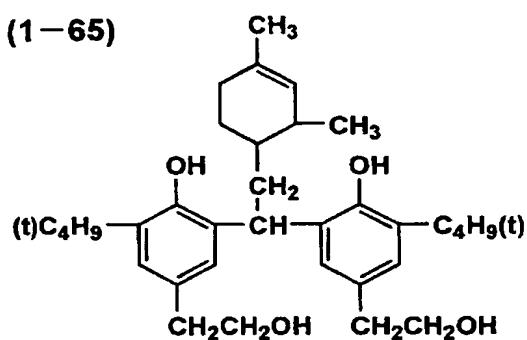
(1-63)



(1-64)

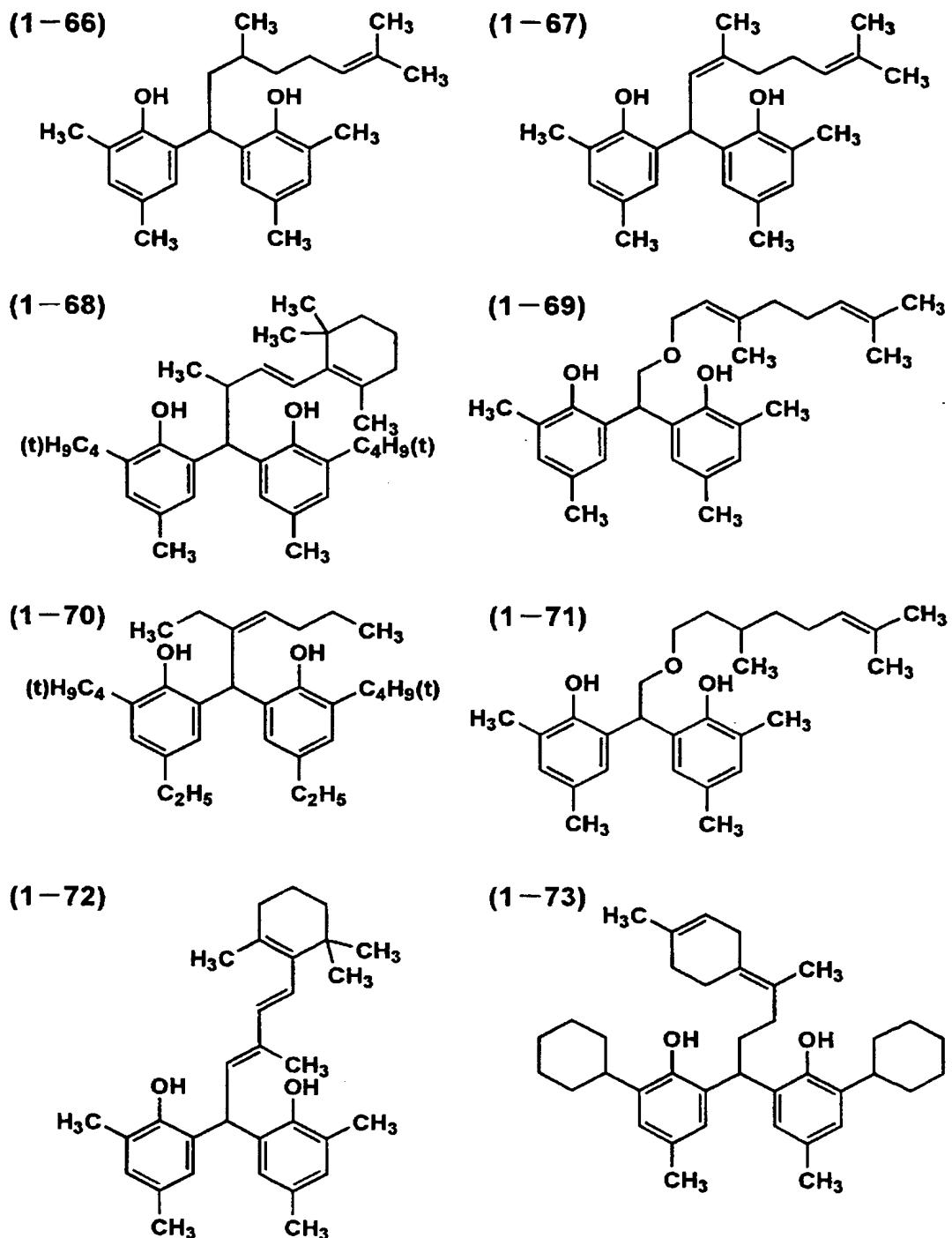


(1-65)



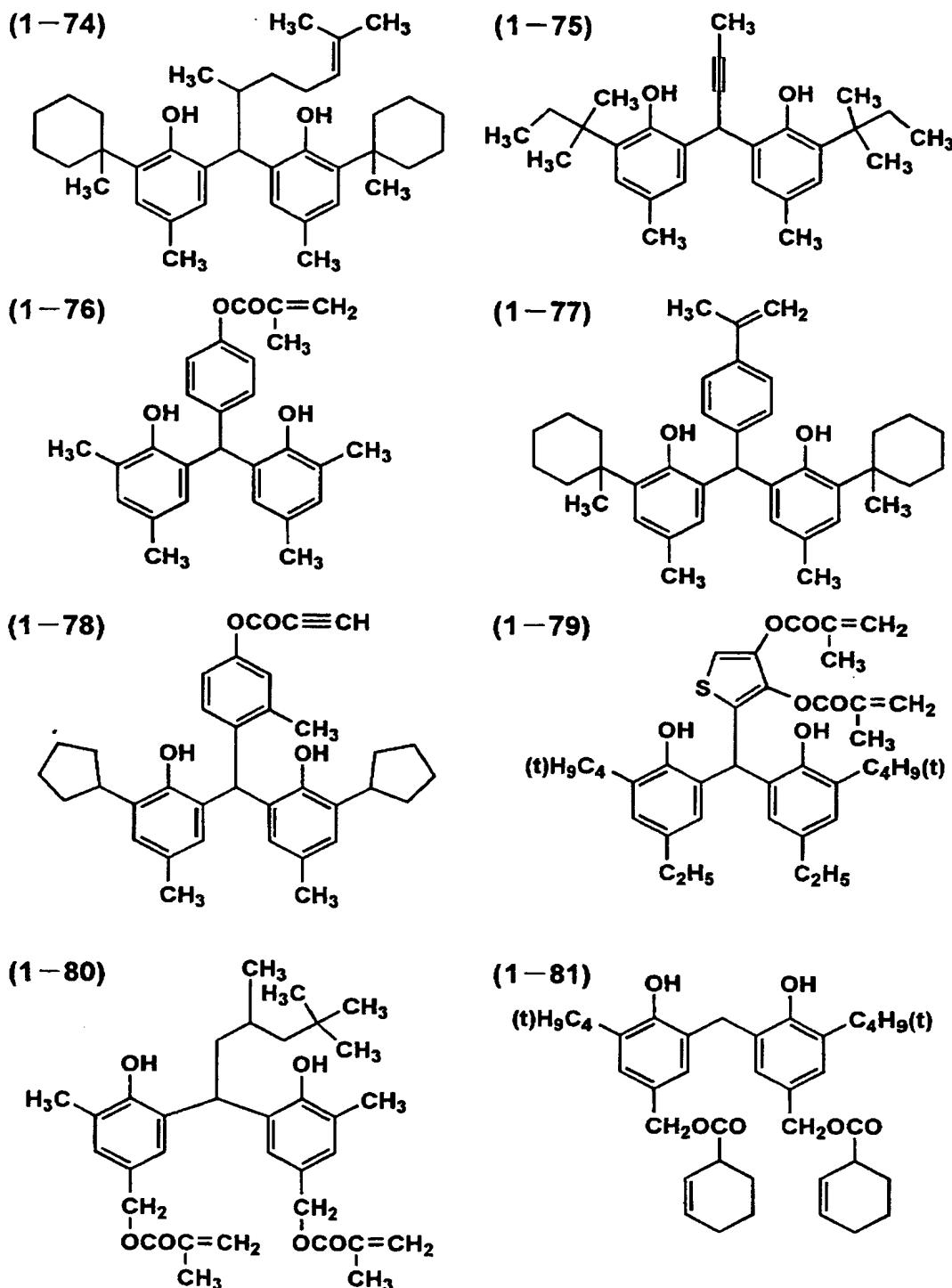
【0250】

【化66】



【0251】

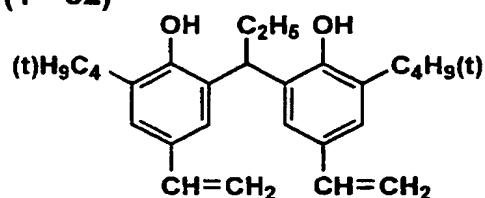
【化67】



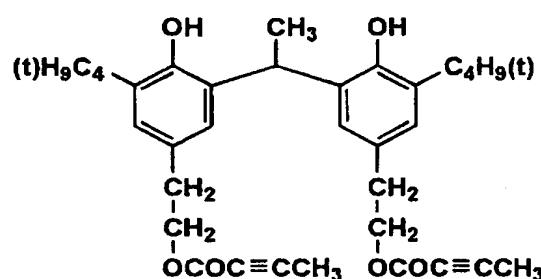
【0252】

【化68】

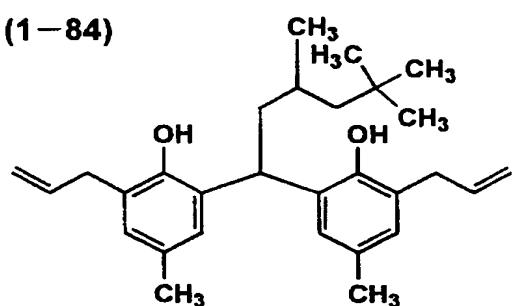
(1-82)



(1-83)

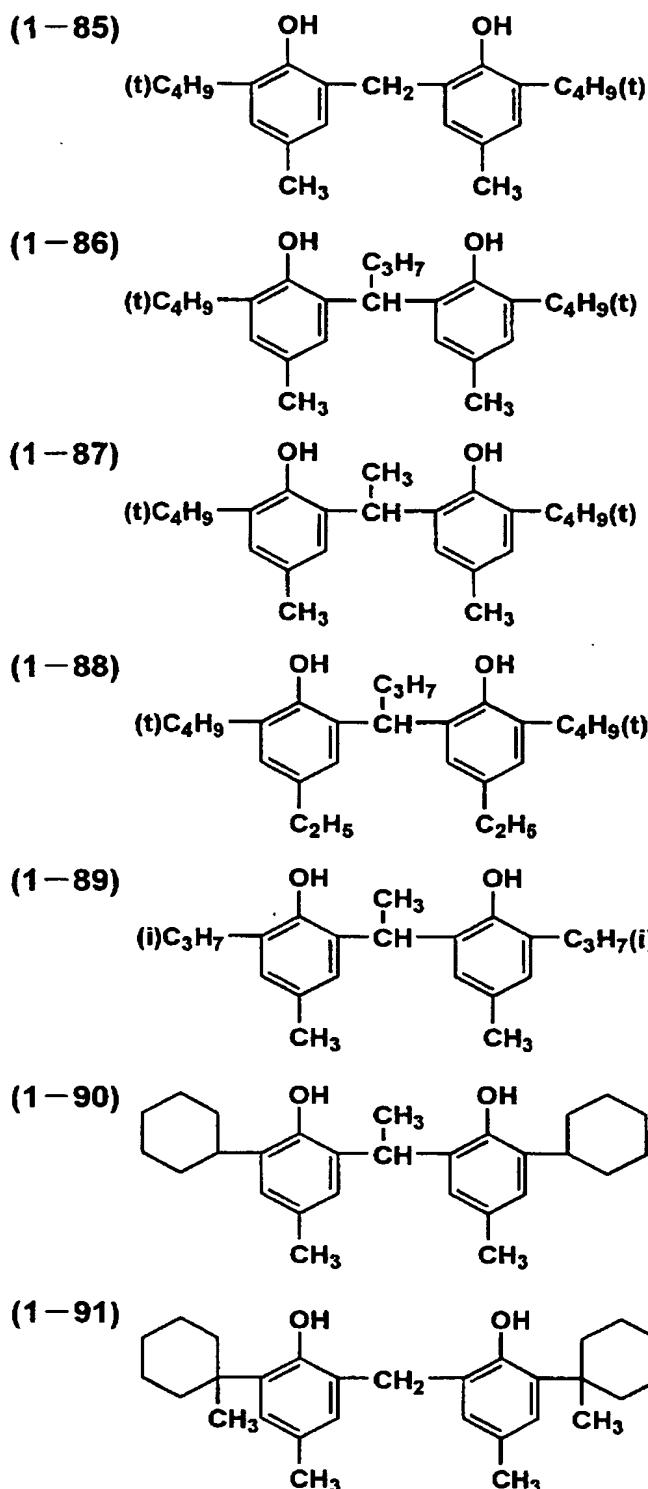


(1-84)



【0253】

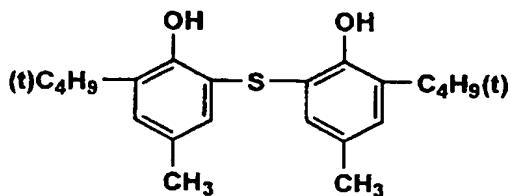
【化69】



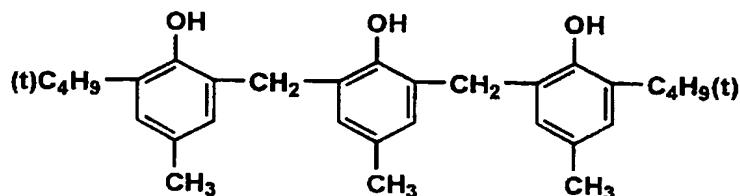
【0254】

## 【化70】

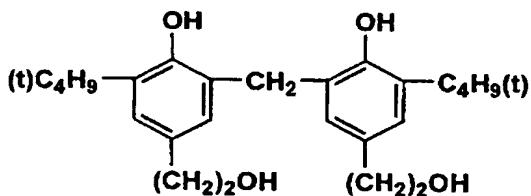
(1-92)



(1-93)



(1-94)



## 【0255】

次ぎに当該イメージング材料を熱現像処理して得られる画像の色調について説明する。

## 【0256】

従来のレントゲン写真フィルムのような医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調の画像調子の方が、判読者にとって、より的確な記録画像の診断観察結果が得やすいと言われている。ここで冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であり、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であると言われているが、より厳密な定量的な議論が出来るように、以下においては、国際照明委員会（CIE）の推奨する表現法に基づき説明する。

## 【0257】

色調に関しての用語「より冷調」及び「より温調」は、最低濃度D<sub>min</sub>及び光学濃度D=1.0における色相角h a bにより表現できる。すなわち、色相角h a bは国際照明委員会（CIE）が1976年に推奨した知覚的にほぼ均等な

歩度を持つ色空間である  $L^* a^* b^*$  色空間の色座標  $a^*$ 、 $b^*$  を用いて次の式によつて求める。

### 【0258】

$$h a b = \tan^{-1} (b^*/a^*)$$

上記色相角に基づく表現法により検討した結果、本発明に係る銀塩光熱写真ドライイメージング材料の現像後の色調は、色相角  $h a b$  の範囲が  $180^\circ < h a b < 270^\circ$  であることが好ましい、更に好ましくは  $200^\circ < h a b < 270^\circ$  度、最も好ましくは  $220^\circ < h a b < 260^\circ$  度であることが分かった。このことは、特開 2002-6463 号公報に開示されている。

### 【0259】

なお、従来、光学濃度 1.0 付近での CIE 1976 ( $L^* u^* v^*$ ) 色空間又は ( $L^* a^* b^*$ ) 色空間における  $u^*$ 、 $v^*$  又は  $a^*$ 、 $b^*$  を特定の数値に調整することにより見た目の色調が好ましい診断画像が得られることが知られており、例えば、特開 2000-29164 号公報に記載されている。

### 【0260】

しかしながら、本発明に係る銀塩光熱写真ドライイメージング材料について、更に鋭意検討の結果、CIE 1976 ( $L^* u^* v^*$ ) 色空間又は ( $L^* a^* b^*$ ) 色空間において横軸を  $u^*$  又は  $a^*$ 、縦軸を  $v^*$  又は  $b^*$  としたグラフ上に、様々な写真濃度での  $u^*$ 、 $v^*$  又は  $a^*$ 、 $b^*$  をプロットし線形回帰直線を作成した際に、その線形回帰直線を特定の範囲に調整することにより従来の湿式の銀塩感光材料同等以上の診断性を持つことを見いだした。

### 【0261】

以下において、好ましい条件範囲について述べる。

光熱写真イメージング材料を熱現像処理後に得られた銀画像の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^* u^* v^*$ ) 色空間の横軸を  $u^*$ 、縦軸を  $v^*$  とする二次元座標に、上記各光学濃度での  $u^*$ 、 $v^*$  を配置し作成した線形回帰直線の決定係数（重決定ともいう） $R^2$  が  $0.998$  以上  $1.000$  以下であることが好ましい。

### 【0262】

さらに、当該線形回帰直線の縦軸との交点の  $v^*$  値が -5 以上 5 以下であること、かつ傾き ( $v^*/u^*$ ) が 0.7 以上 2.5 以下であることが好ましい。

### 【0263】

又、当該イメージング材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^* a^* b^*$ ) 色空間の横軸を  $a^*$ 、縦軸を  $b^*$  とする二次元座標に、上記各光学濃度での  $a^*$ 、 $b^*$  を配置し作成した線形回帰直線の決定係数（重決定） $R^2$  が 0.998 以上 1.000 以下であっても構わない。

### 【0264】

この場合、当該線形回帰直線の縦軸との交点の  $b^*$  値が -5 以上 5 以下であること、かつ傾き ( $b^*/a^*$ ) が 0.7 以上 2.5 以下であることが好ましい。

### 【0265】

なお、次ぎに、上述の線形回帰直線の作成法、則ち、CIE 1976 色空間における  $u^*$ 、 $v^*$  および  $a^*$ 、 $b^*$  の測定法の一例を説明する。

### 【0266】

熱現像装置を用いて未露光部、および光学濃度 0.5、1.0、1.5 を含む 4 段のウエッジ試料を作製する。このようにして作製したそれぞれのウエッジ濃度部を分光色彩計（例：CM-3600d；ミノルタ株式会社製）で測定し  $u^*$ 、 $v^*$  又は  $a^*$ 、 $b^*$  を算出する。その際の測定条件は光源として F7 光源、視野角を 10° として透過測定モードで測定を行う。横軸を  $u^*$  又は  $a^*$ 、縦軸を  $v^*$  又は  $b^*$  としたグラフ上に測定した  $u^*$ 、 $v^*$  又は  $a^*$ 、 $b^*$  をプロットし線形回帰直線を求め決定係数（重決定） $R^2$ 、切片および傾きを求める。

### 【0267】

次ぎに、上記のような特徴をもつ線形回帰直線を得るための具体的な方法について説明する。

### 【0268】

本発明においては、下記の調色剤、現像剤、ハロゲン化銀粒子及び脂肪族カルボン酸銀等の現像反応過程において直接的及び間接的に関与する化合物等の種類や添加量の調整により現像銀形状を最適化し好ましい色調にすることができる。

或いは、現像時に酸化還元反応を経るか、カップリング反応を経ることにより発色染料を生成する化合物を含有させることにより、好ましい色調にすることができる。これらの最も好ましい例が、本発明のシアン発色性ロイコ染料であり、更に好ましくは、黄色発色性ロイコ染料や上述した本発明に好ましく用いられる構造の還元剤を併用することである。

#### 【0269】

本発明に係る銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、感光層を透過する光の量又は波長分布を制御するため、感光層と同じ面側又は反対の面側にフィルター層を形成するか、感光層に染料又は顔料を含有させることが好ましい。

#### 【0270】

本発明において用いられるイラジエーション防止染料としては、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の感色性に応じて種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。

#### 【0271】

例えば、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料が赤外光による画像記録材料である場合には、特開2001-83655号公報に開示されているようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料（以下、チオピリリウムスクアリリウム染料という）及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料（以下、ピリリウムスクアリリウム染料という）、又スクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、又はピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。

#### 【0272】

尚、スクアリリウム核を有する化合物は、分子構造中に1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物は、分子構造中に1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4-, 5-ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシ基は解離していてもよい。本発明では、これらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料とよぶ。なお、染料としては特開平8-201959号の化合物も好ましい。

#### 【0273】

可視光域に吸収を有する染料を用いてイラジエーション防止を行う場合には、画像形成後は染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基性プレカーサーとを添加してアンチイラジエーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については、特開平11-231457号公報等に記載されている方法を採用することができる。

#### 【0274】

前記各染料の添加量は、一般には目的とする波長で測定した時の光学濃度が0.1を超える量で使用し、好ましくは0.2～2.0である。このような光学濃度を得るための染料の添加量は、0.001～1.0 g/m<sup>2</sup>程度である。この場合の添加量とは、複数の層に添加した場合は、トータルの添加量を指す。又、染料が好ましく添加されるべき層は、いずれの構成層でも構わないが、感度の低下を極力抑えるために、支持体から見て感光性層と反対側の非感光性層に含有させることが優先される。

#### 【0275】

次いで、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の主な構成要素の上記で説明した以外の項目について説明する。

#### 【0276】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いることができる有機銀塩（以下、本発明に係る有機銀塩という）は還元可能な銀源であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖の（炭素数10～30、好ましくは15～25）脂肪族カルボン酸及び含窒素ヘテロ環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度常数として4.0～10.0の値をもつようなりサーチ・ディスクロージャー17029、29963に記載された有機又は無機の錯体も好ましい。これら好適な銀塩の例としては、有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔥酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩等が挙げられる。その他の例としては、特開2001-83659号公報段落番号「0193」に記載の有機銀塩が挙げられる。又、有機銀塩の作製法、有機銀塩の粒径、についても、同公報の段落番号「0194」～「0197」の記載が参照できる。又本発明に係る有機銀塩として、特開2001-48902号公報

段落番号「0028」～段落番号「0033」、特開2000-72777号公報段落番号「0025」～段落番号「0041」等に記載の技術を用いることができる。

### 【0277】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いることができる感光性ハロゲン化銀（以下、本発明に係る感光性ハロゲン化銀という）とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に、又は、人為的に物理化学的な方法により、可視光ないし赤外光を吸収し得て、かつ可視光ないし赤外光を吸収したときに当該ハロゲン化銀結晶内や結晶表面に物理化学的変化が起こり得るように処理調製されたハロゲン化銀結晶粒子をいう。

### 【0278】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、P. Glafkides著Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press刊、1964年)等に記載された方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤として調製することができる。この中でも、形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する所謂コントロールドダブルジェット法が好ましい。ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。又、本発明に係るハロゲン化銀の粒子形成は通常、ハロゲン化銀種粒子（核）生成と粒子成長の2段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、又核（種粒子）形成と粒子成長を分離して行う方法でもよく、特開2001-83659号公報段落番号「0063」に記載の技術を用いることができる。

### 【0279】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、画像形成後の白濁を低く抑える、良好な画質を得る等のため平均粒子サイズが小さい方が好ましい。平均粒子サイズが0

2  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.01  $\mu\text{m}$ ～0.17  $\mu\text{m}$ 、特に0.02  $\mu\text{m}$ ～0.14  $\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合は、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

### 【0280】

粒子サイズは単分散であることが好ましく、詳しくは、特開2001-83659号公報段落番号「0064」～段落番号「0066」に記載の技術を用いることができる。粒子の形状としては、立方体、八面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子のいずれでもよい。平板状ハロゲン化銀粒子の場合、平均アスペクト比は、概ね1.5以上100以下、好ましくは2以上50以下がよい。これらは米国特許第5,264,337号、同第5,314,798号、同第5,320,958号等に記載の技術を適用できる。又、粒子形成技術としては、特開2001-83659号公報段落番号「0068」～段落番号「0090」に記載の技術を適用できる。

### 【0281】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、照度不軌改良のため元素周期律表の6族から11族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ の範囲である。好ましい遷移金属錯体又は錯体イオンは、一般式 $[M L_6]^m$ (ここで、Mは元素周期表の6～11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子を表し、mは0、-、2-、3-又は4-を表す)で表される。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲンイオン(弗素イオン、塩素イオン等)、シアナイト、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシルである。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。遷移金属配位錯イオンとしては、特開2001-83659号公報段落番号「0094」～段落番号「0095」記載のものを用いることができる。

**【0282】**

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感に関しては、特開2000-112057号公報段落番号「0044」～段落番号「0045」に記載の化学増感剤、技術を用いることができる。

**【0283】**

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、分光増感されていることが好ましい。好ましい分光増感に関しては、特開2001-83659号公報段落番号「0099」～段落番号「0144」に記載の増感色素、技術を用いることができる。

**【0284】**

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、本発明に係る強色増感剤の他に、本発明に係る増感色素とともに、公知の強色増感剤を併せて用いてもよい。強色増感剤については、特開2001-83659号公報段落番号「0148」～段落番号「0152」に記載の化合物を用いることができる。

**【0285】**

本発明の熱現像感光材料中にはカブリ防止剤が含まれていてもよい。有効なカブリ防止剤として、例えば、米国特許第3, 589, 903号、同3, 874, 946号、同4, 546, 075号、同4, 452, 885号、同4, 756, 999号、特開昭59-57234号、特開平9-288328号、同9-90550号に記載される化合物が挙げられる。更に、その他のカブリ防止剤としては、米国特許5, 028, 523号及び欧州特許600, 587号、同605, 981号、同631, 176号に開示されている化合物が挙げられる。

**【0286】**

又、本発明に係る強色増感剤であるヘテロ環芳香族メルカプト化合物やヘテロ環芳香族ジスルフィド化合物は、カブリ抑制剤としても効果も発現する。

**【0287】**

本発明の銀塩光熱写真ドライイミージング材料に用いることができるバインダー（以下、本発明に係るバインダーという）は、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然高分子や合成高分子である。本発明に係るバインダーの例として、

特開2001-66725号公報段落番号「0193」に記載の天然又は合成高分子が挙げられる。本発明に係るバインダーとしては、ポリビニルアセタール類が好ましく、ポリビニルブチラールが特に好ましい。バインダーの使用量としては、バインダーと有機銀塩との割合は15:1~1:2、特に8:1~1:1の範囲が好ましい。又、本発明に係るバインダーとしては、ポリマーラテックスも好ましく用いることができる。ポリマーラテックスに関しては、特開2001-66725号公報段落番号「0194」~段落番号「0203」に記載されている化合物と技術を適用できる。

#### 【0288】

なお、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、感光層形成用塗布液が水性分散されたポリマーラテックスを含有する場合、感光層塗布液中の全バインダの50質量%以上が水性分散されたポリマーラテックスであることが好ましい。又、本発明に係る感光層がポリマーラテックスを含有する場合、感光層中の全バインダの50質量%以上がポリマーラテックスであることが好ましく、更に好ましくは70質量%以上である。

#### 【0289】

本発明でいう「ポリマーラテックス」とは、水不溶性の疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。

#### 【0290】

分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

#### 【0291】

本発明に係るポリマーラテックスとしては、通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア／シェル型のラテックスでもよい。この場合、コアとシェルとでガラス転移温度を変えることも好ましい。本発明に係るポリマーラテッ

クスの最低造膜温度（MFT）は、-30～90℃であることが好ましく、更に好ましくは0～70℃程度である。又、最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。本発明に用いられる造膜助剤は可塑剤ともよばれ、ポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶媒）であり、例えば「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」に記載されている。

#### 【0292】

本発明に係るポリマーラテックスに用いられるポリマー種としては、例えば、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、又はこれらの共重合体などを挙げることができる。ポリマーとしては、直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、又架橋されたポリマーでも良い。又、ポリマーとしては、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。コポリマーの場合は、ランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は、数平均分子量として5000～1000000、好ましくは10000～100000程度である。数平均分子量が小さすぎるものは、感光層の力学強度が不十分であり、逆に大きすぎるものは造膜性が悪く好ましくない。

#### 【0293】

本発明に係るポリマーラテックスは、25℃、60%RHでの平衡含水率が0.01～2質量%以下のものが好ましく、更に好ましくは0.01～1質量%のものである。平衡含水率の定義と測定法については、例えば、「高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）」などを参考にすることができる。

#### 【0294】

本発明に係るポリマーラテックスの具体例としては、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレ

ン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

#### 【0295】

これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いても良い。ポリマーラテックスのポリマー種としては、アクリレート又はメタクリレート成分のごときカルボン酸成分を0.1～10質量%程度含有するものが好ましい。

#### 【0296】

更に、必要に応じて全バインダの50質量%以下の範囲で、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加しても良い。これらの親水性ポリマーの添加量は前記感光層の全バインダの30質量%以下が好ましい。

#### 【0297】

本発明に係る感光層形成用塗布液の調製において、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスの添加の順序については、いずれが先に添加してもよいし、同時に添加してもよいが、好ましくは、ポリマーラテックスが後である。更に、ポリマーラテックス添加前に有機銀塩、更には還元剤が混合されていることが好ましい。又、本発明においては、有機銀塩とポリマーラテックスを混合した後、経時させる温度が低すぎると塗布面状が損なわれ、高すぎると被りが上昇する問題があるので、混合後の塗布液は30℃～65℃で上記時間経時されることが好ましい。更には35℃～60℃で経時させることが好ましく、特には35℃～55℃で経時されることが好ましい。このように温度を維持するには塗布液の調液槽等を保温すればよい。

#### 【0298】

本発明に係る感光層形成用塗布液の塗布は有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを混合した後、30分～24時間経過した塗布液を用いるのが好まし

く、更に好ましくは、混合した後、60分～12時間経過させることであり、特に好ましくは、120分～10時間経過した塗布液を用いることである。ここで、「混合した後」とは、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを添加し、添加素材が均一に分散された後を言う。

### 【0299】

バインダーに対し架橋剤を用いることにより膜付きが良くなり、現像ムラが少なくなることは知られている。

### 【0300】

用いられる架橋剤としては、従来ハロゲン化銀写真感光材料用として使用されている種々の架橋剤、例えば特開昭50-96216号に記載されているアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、イソシアネート系<ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤を用い得るが、本発明においては架橋剤の少なくとも1種が多官能カルボジイミド系化合物であることが好ましい。

### 【0301】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は必要に応じて色調剤を用いることができる。本発明において用いることのできる色調剤としては、特開2000-198757号公報段落番号「0064」～段落番号「0066」に記載されている化合物と技術を適用できる。

### 【0302】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、還元剤として、ビスフェノール類やスルホンアミドフェノール類のようなプロトンをもった還元剤が用いられているので、これらの水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより還元剤を不活性化できる化合物が含有されていることが好ましい。無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物が好ましい。これらの化合物として、特開2001-249428号公報段落番号「0065」～段落番号「0069」に開示されているビイミダゾリル化合物や、特開2001-249428号公報段落番号「0071」～段落番号「0082」に開示されているヨードニウム化合物を用いることができる。

### 【0303】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、還元剤を不活性化し還元剤が有機銀塩を銀に還元できないようにする化合物として、ハロゲン原子を活性種として放出する化合物を使用することができる。活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例としては、特開2001-249428号公報段落番号「0086」～段落番号「0102」に開示されている化合物を用いることができる。

### 【0304】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は省銀化剤を用いることができる。省銀化剤とは、一定の銀画像濃度を得るために必要な銀量を低減化し得る化合物をいう。この低減化する機能の作用機構は種々考えられるが、現像銀の被覆力を向上させる機能を有する化合物が好ましい。ここで、現像銀の被覆力とは、銀の単位量当たりの光学濃度をいう。本発明において用いることのできる省銀化剤としては、特開2001-66726号公報段落番号「0075」～段落番号「0081」に開示されているヒドラジン誘導体化合物、特開2001-66726号公報段落番号「0109」～段落番号「0132」に開示されているビニル化合物、特開2001-66726号公報段落番号「0150」～段落番号「0158」に開示されている4級オニウム化合物が挙げられる。

### 【0305】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料には、必要に応じて、表面が疎水性で、熱現像温度においてガラス状である微粒子のほかに、感光層側又はその反対側にいわゆるマット剤を含有することができる。本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイス特許第330, 158号等に記載のシリカ、仏国特許第1, 296, 995号等に記載のガラス粉、英國特許第1, 173, 181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩、等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2, 322, 037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625, 451号や英國特許第981, 198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許第330, 158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタクリレート、

米国特許第3, 079, 257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3, 022, 169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。

### 【0306】

本発明においては帯電性を改良するために金属酸化物および／又は導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バッキング層、感光層と下引の間の層などに含まれる。本発明においては、米国特許第5, 244, 773号カラム14～20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

### 【0307】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤、及びバインダーを含有する感光層を設けてなるものであるが、感光層の上に非感光層を形成するのが好ましい。例えば、支持体と感光層との間に接着性を高めるための下引き層、又感光層の上には保護層が、感光層を保護する目的で、又支持体の反対の面にはくつきを防止する為に、バッキング層が設けられるのが好ましい。これらの保護層やバッキング層に用いるバインダーとしては感光層よりもガラス転移点が高く、擦り傷や変形の生じにくいポリマー、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが、前記のバインダーのなかから選ばれる。又、階調調整等のために、感光層を支持体の一方の側に2層以上又は支持体の両側に1層以上設置しても良い。

### 【0308】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解又は分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成されることが好ましい。ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（例えば感光層、保護層）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に各層個別に塗布、乾燥の繰り返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成し得ることを意味する。即ち、下層中の全溶剤の残存量が例えば、70質量%以下となる前に、上層を設けることが好ましい。

### 【0309】

各構成層を複数同時に重層塗布する方法は特に制限はなく、例えばバーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアーナイフ法、ホッパー塗布法、エクストルージョン塗布法などの公知の方法を用いることができる。これらのうちより好ましくはエクストルージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。エクストルージョン塗布法はスライド塗布方式のようにスライド面での溶媒の揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。この塗布方法は感光層を有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きとともに塗布する場合についても同様である。もちろん、本発明の銀塩光熱写真ドライイミージング材料は水系の溶媒でも良い。

### 【0310】

本発明の銀塩光熱写真ドライイミージング材料の現像条件について説明する。現像条件は使用する機器、装置、或いは手段に依存して変化するが、典型的には適した高温に於いて像様に露光した銀塩光熱写真ドライイミージング材料を加熱することを伴う。露光後に得られた潜像は、例えば、約80～200℃、好ましくは約100～200℃で、概ね1秒～2分間加熱することにより現像することができる。加熱温度が80℃以下では短時間に十分な画像濃度が得られず、200℃以上ではバインダーが溶融しローラーへの転写など、画像そのものだけでなく搬送性や、現像機等への悪影響を及ぼす。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。

### 【0311】

この反応過程は、外部からの水等の処理液の供給なしに進行する。加熱する機器、装置、或いは手段はホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素又は白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段で行ってよい。本発明の銀塩光熱写真ドライイミージング材料が保護層を有する場合であれば、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理するのが、均一な加熱を行う上で、又熱効率、作業性の点などから好ましく、該面をヒートローラに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。

### 【0312】

なお、本発明においては、加熱温度123℃、現像時間13.5秒で熱現像して得られる画像が、拡散濃度（Y軸）と常用対数露光量（X軸）の単位長の等しい直交座標上に示される特性曲線において、拡散光での光学濃度で0.25～2.5の平均階調が2.0～4.0であることが好ましい。感光性ハロゲン化銀粒子の感度や塗布銀量、層構成等の適宜調整して上記階調にすると、診断認識性の高い画像を得ることが可能となる。

### 【0313】

現像時において、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、溶剤を40～4500ppm、好ましくは100～500ppmであるように調整する。これにより高感度、低かぶり、最高濃度の高い銀塩光熱写真ドライイメージング材料となる。

### 【0314】

溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、イソフォロン等のケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサンノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類、イソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、塩化メチレン、ジクロルベンゼン等の塩化物類、炭化水素類等が挙げられる。その他に水、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、トルイジン、テトラヒドロフラン、酢酸等が挙げられる。但しこれらに限定されるものではない。又、これらの溶剤は単独、又は、数種類組み合わせることができる。

### 【0315】

なお、銀塩光熱写真ドライイメージング材料中の上記溶剤の含有量は塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変化によって調整できる。又、当該溶剤の含有量は含有させた溶剤を検出するために適した条件下におけるガスクロマトグラフィーで測定できる。

### 【0316】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の露光条件について説明する。

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の露光は、銀塩光熱写真ドライイメージング材料に付与した感色性に対し適切な光源を用いることが望ましい。例えば、赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならばいかなる光源にも適用可能であるが、レーザーパワーがハイパワーであることや、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザー(780 nm、820 nm)が好ましく用いられる。

### 【0317】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の露光は、レーザー走査露光により行なうことが好ましく、その露光方法には種々の方法が採用できる。

### 【0318】

第1の好ましい方法として、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の露光面と走査レーザー光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機を用いる方法が挙げられる。ここで、「実質的に垂直になることがない」とはレーザー走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55度以上88度以下、より好ましくは60度以上86度以下、更に好ましくは65度以上84度以下、最も好ましくは70度以上82度以下であることをいう。レーザー光が、感光材料に走査されるときの感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200 μm以下、より好ましくは100 μm以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザー入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。ビームスポット直径の下限は10 μmである。このようなレーザー走査露光を行うことにより干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることができる。

### 【0319】

第2の方法として、縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光機を用いて露光を行うことも好ましい。縦单一モードの走査レーザー光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。縦マルチ化するには、合波による戻り光を利用する、高周波重畠をかける、等の方法がよい。ここで、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5 nm以上、

好みしくは 10 nm 以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常 60 nm 程度である。

### 【0320】

第3の態様として、2本以上のレーザを用いて、走査露光により画像を形成することも好みしい。複数本のレーザを利用した画像記録方法としては、高解像度化、高速化の要求から1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むレーザプリンタやデジタル複写機の画像書き込み手段で使用されている技術であり、例えば特開昭60-166916号公報等により知られている。これは、光源ユニットから放射されたレーザ光をポリゴンミラーで偏向走査し、 $f\theta$ レンズ等を介して感光体上に結像する方法であり、これはレーザイメージヤなどと原理的に同じレーザ走査光学装置である。レーザプリンタやデジタル複写機の画像書き込み手段における銀塩光熱写真ドライイミージング材料上へのレーザ光の結像は、1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むという用途から、一つのレーザ光の結像位置から1ライン分ずらして次のレーザ光が結像されている。具体的には、二つの光ビームは互いに副走査方向に像面上で数  $10 \mu m$  オーダーの間隔で近接しており、印字密度が  $400 \text{ dpi}$  ( $\text{dpi}$  とは1インチ、即ち  $2.54 \text{ cm}$ 当たりのドット数を表す) で2ビームの副走査方向ピッチは  $63.5 \mu m$ 、 $600 \text{ dpi}$  で  $42.3 \mu m$  である。

### 【0321】

副走査方向に解像度分づらした方法とは異なり、同一の場所に2本以上のレーザを入射角を変え露光面に集光させ画像形成することも好みしい。この際、通常の1本のレーザ（波長  $\lambda [nm]$ ）で書き込むときの露光面での露光エネルギーが  $E$  である場合、露光に使用する  $N$  本のレーザが同一波長（波長  $\lambda [nm]$ ）、同一露光エネルギー（ $E_n$ ）とした場合、 $0.9 \times E \leq E_n \times N \leq 1.1 \times E$  の範囲にするのが好みしい。このようにすることにより、露光面ではエネルギーは確保されるが、それぞれのレーザ光の画像形成層への反射は、レーザの露光エネルギーが低いため低減され、その結果として干渉縞の発生が抑えられる。なお、上述では複数本のレーザの波長を  $\lambda$  と同一のものを使用したが、波長の異なるものを用いても良い。この場合、 $\lambda [nm]$  に対して  $(\lambda - 30) < \lambda_1, \lambda_2, \dots$

・・・ $\lambda_n \leq (\lambda + 30)$  の範囲にするのが好ましい。

### 【0322】

本発明においては第2の方法である縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光機を用いて露光を行うことが好ましい。

### 【0323】

上述した第1、第2及び第3の態様の露光方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ；He-Neレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、CO<sub>2</sub>レーザ、COレーザ、He-Cdレーザ、N<sub>2</sub>レーザ、エキシマーレーザ等のガスレーザ；InGaPレーザ、AlGaAsレーザ、GaAsPレーザ、InGaAsレーザ、InAsPレーザ、CdSnP<sub>2</sub>レーザ、GaSbレーザ等の半導体レーザ；化学レーザ、色素レーザ等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でもメンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が600～1200nmの半導体レーザを用いるのが好ましい。

### 【0324】

なお、レーザ・イメージヤやレーザ・イメージセッタで使用されるレーザにおいて、銀塩光熱写真ドライイメージング材料に走査されるときの露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として5～75μm、長軸径として5～100μmの範囲であり、レーザ光走査速度は銀塩光熱写真ドライイメージング材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、銀塩光熱写真ドライイメージング材料毎に最適な値に設定することができる。

### 【0325】

本発明に用いることができる熱現像処理装置は、構成としては、フィルムトレイで代表されるフィルム供給部、レーザ画像記録部、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の全面に均一で安定した熱を供給する熱現像部、フィルム供給部からレーザ記録を経て、熱現像により画像形成された銀塩光熱写真ドライイメージング材料を装置外に排出するまでの搬送部から構成される。この態様の熱現像処理装置の具体例は図1に示すものである。

### 【0326】

熱現像装置 100 は、シート状の銀塩光熱写真ドライイメージング材料（単にフィルムともいう）を 1 枚ずつ給送する給送部 110、給送されたフィルム F を露光する露光部 120、露光されたフィルム F を現像する熱現像部 130、現像を停止させる冷却部 150 と集積部 160 とを有し、給送部からフィルム F を供給するための供給ローラ対 140、熱現像部にフィルムを送るための供給ローラ対 144、各部間でフィルム F を円滑に移送するための搬送ローラ対 141、142、143、145 等複数のローラ対からなっている。熱現像部はフィルム F を現像する加熱手段として、外周にはほぼ密着して保持しつつ加熱可能な複数の対向ローラ 2 を有するヒートドラム 1 と現像したフィルム F を剥離し冷却部に送るための剥離爪 6 等からなる。

### 【0327】

なお、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の搬送速度は 10 ~ 200 mm/sec が好ましい範囲である。

### 【0328】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の現像条件は、使用する機器、装置、あるいは手段に依存して変化するが、典型的には、適した高温において像様に露光した銀塩光熱写真ドライイメージング材料を加熱することにより現像を行うものである。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（約 80 ~ 200 °C、好ましくは約 100 ~ 200 °C）で、十分な時間（一般には約 1 秒～約 2 分間）、熱現像材料を加熱することにより現像される。

### 【0329】

加熱温度が 80 °C 未満では、短時間に十分な画像濃度が得られず、又、200 °C を越えると、バインダーが溶融し、ローラへの転写など画像そのものだけでなく搬送性や現像機等へも悪影響を及ぼす。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と銀イオン還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の供給を一切行わないで進行する。

### 【0330】

加熱する機器、装置あるいは手段としては、例えば、ホットプレート、アイロン、ホットローラ、炭素又は白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱

手段等で行ってよい。より好ましくは、保護層の設けられた銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理することが、均一な加熱を行う上で、また、熱効率、作業性等の観点から好ましく、保護層を有する側の面をヒートローラに接触させながら搬送し、加熱処理して現像することが好ましい。

### 【0331】

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 【0332】

#### (実施例1)

#### 《支持体の作製》

濃度0.170に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルムベース（厚み175μm）の片方の面上に、0.5kV・A・min/m<sup>2</sup>のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液Aを用いて下引層aを、乾燥膜厚が0.2μmになるように塗設した。更に、もう一方の面上同様に0.5kV・A・min/m<sup>2</sup>のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液Bを用い、下引層bを、乾燥膜厚が0.1μmなるように塗設した。その後、複数のホール群からなるフィルム搬送装置を有する熱処理式オーブンの中で、130℃にて15分熱処理を行って支持体を作製した。

### 【0333】

#### (下引塗布液Aの調製)

n-ブチルアクリレート30質量%、t-ブチルアクリレート20質量%、ステレン25質量%及び2-ヒドロキシエチルアクリレート25質量%の共重合体ラテックス液（固体分30%）270g、界面活性剤（UL-1）0.6g及びメチルセルロース0.5gを混合した。更に、シリカ粒子（サイロイド350、富士シリシア社製）1.3gを水100gに添加し、超音波分散機（ALEX Corporation社製、Ultrasonic Generator、周波数25kHz、600W）にて30分間分散処理した分散液を加え、最後に水

で1000mlに仕上げて、下引塗布液Aとした。

### 【0334】

#### (下引塗布液Bの調製)

下記コロイド状酸化スズ分散液37.5g、n-ブチルアクリレート20質量%、t-ブチルアクリレート30質量%、スチレン27質量%及び2-ヒドロキシエチルアクリレート28質量%の共重合体ラテックス液（固体分30%）3.7g、n-ブチルアクリレート40質量%、スチレン20質量%、グリシジルメタクリレート40質量%の共重合体ラテックス液（固体分30%）14.8gと0.1gの界面活性剤（UL-1）とを混合し、水で1000mlに仕上げて下引塗布液Bとした。

### 【0335】

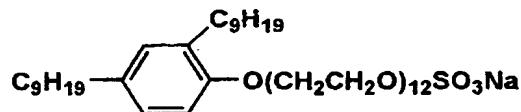
#### 〈コロイド状酸化スズ分散液の調製〉

塩化第2スズ水和物65gを、水／エタノール混合溶液2000mlに溶解して均一溶液を調製した。次いで、これを煮沸し、共沈殿物を得た。生成した沈殿物をデカンテーションにより取り出し、蒸留水にて数回水洗した。沈殿物を洗浄した蒸留水中に硝酸銀を滴下し、塩素イオンの反応がないことを確認後、洗浄した沈殿物に蒸留水を添加し、全量を2000mlとする。更に、30%アンモニア水を40ml添加し、水溶液を加温して、容量が470mlになるまで濃縮してコロイド状酸化スズ分散液を調製した。

### 【0336】

#### 【化71】

#### UL-1



### 【0337】

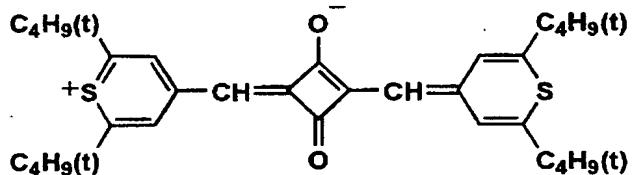
#### 《バック面側塗布》

メチルエチルケトン（以下、MEKと略す）830gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社製、CAB381-20）84.2g及びポリエステル樹脂（Bostic社製、Vitel PE2200B）4.5gを添加し、溶解した。次いで、溶解した液に、0.30gの赤外染料1を添加し、更にメタノール43.2gに溶解したF系活性剤（旭硝子社製、サーフロンKH40）4.5gとF系活性剤（大日本インク社製、メガファックF120K）2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、MEKに1質量%の濃度でディゾルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ（W.R. Grace社製、シロイド64X6000）を75g添加、攪拌しバック面側用の塗布液を調製した。

## 【0338】

## 【化72】

## 赤外染料1



## 【0339】

このように調製したバック面塗布液を、前記作製した支持体の下引層a上に、乾燥膜厚が3.5μmになるように押し出しコーティングにて塗布、乾燥を行った。乾燥温度100℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥した。

## 【0340】

## 《感光性ハロゲン化銀乳剤の調製》

## 〔感光性ハロゲン化銀乳剤1の調製〕

## (溶液A1)

フェニルカルバモイル化ゼラチン	88.3 g
化合物A (*1) (10%メタノール水溶液)	10 ml
臭化カリウム	0.32 g

水で5429mlに仕上げた

(溶液B1)

0.67mol/L硝酸銀水溶液

2635ml

(溶液C1)

臭化カリウム

51.55g

沃化カリウム

1.47g

水で660mlに仕上げた

(溶液D1)

臭化カリウム

154.9g

沃化カリウム

4.41g

$K_3O_8C_16 + K_4[Fe(CN)_6]$  (ドーパント)

各々 $2 \times 10^{-5}mol/Ag$ 相当)

50.0ml

水で1982mlに仕上げた

(溶液E1)

0.4mol/L臭化カリウム水溶液

下記銀電位制御量

(溶液F1)

水酸化カリウム

0.71g

水で20mlに仕上げた

(溶液G1)

5.6%酢酸水溶液

18.0ml

(溶液H1)

無水炭酸ナトリウム

1.72g

水で151mlに仕上げた

(\*1) 化合物A：

$H_2O(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_{17}(CH_2CH_2O)_mH$   
( $m+n=5 \sim 7$ )

特公昭58-58288号に記載の混合攪拌機を用いて、溶液A1に、溶液B1の1/4量及び溶液C1の全量を温度30℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により4分45秒を要して添加し、核形成を行った。1分後、溶液

F 1 の全量を添加した。この間 p A g の調整を、溶液E 1 を用いて適宜行った。6 分間経過後、40℃に昇温し、溶液B 1 の3／4量及び溶液D 1 の全量を、p A g 8.09に制御しながら、同時混合法により14分15秒かけて添加した。5分間攪拌した後、溶液G 1 を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分2000mlを残して上澄み液を取り除き、水を10L加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除き、更に水を10L加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除いた後、溶液H 1 を加え、60℃に昇温し、更に120分攪拌した。最後にp Hが5.8になるように調整し、銀量1モル当たり1161gになるように水を添加し、乳剤を得た。

#### 【0341】

この乳剤は平均粒子サイズ0.050μm、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

#### 【0342】

##### 《感光性層塗布液の調製》

###### (粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aの調製)

4720mlの純水に、ベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g及びパルミチン酸2.3gを80℃で溶解した。次に1.5モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し、濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。該脂肪酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま20分間攪拌した後、45.3g(銀0.039モル相当)の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤1と純水450mlを添加し、5分間攪拌した。

#### 【0343】

次に、1モル/Lの硝酸銀溶液702.6mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌し、脂肪族カルボン酸銀塩分散物を得た。その後、得られた脂肪族カルボン酸銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて脂肪族カルボン酸銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が50μS/cmになるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り

返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の脂肪族カルボン酸銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（セイシン企業社製）を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により、含水率が0.1%になるまで乾燥して、粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aを得た。脂肪族カルボン酸銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

#### 【0344】

##### (予備分散液Aの調製)

ポリビニルブチラール樹脂の14.57gを、MEKの1457gに溶解し、VMA-GETZMANN社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M型にて攪拌しながら、上記粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aを500g、徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液Aを調製した。

#### 【0345】

##### (感光性乳剤分散液Aの調製)

上記調製した予備分散液Aを、ポンプを用いてミル内滞留時間が1.5分間となるように、0.5mm径のジルコニアビーズ（東レ社製 トレセラム）を内容積の80%充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX型（VMA-GETZMANN社製）に供給し、ミル周速8m/sにて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液Aを調製した。

#### 【0346】

##### (安定剤液の調製)

1.0gの安定剤1、0.31gの酢酸カリウムをメタノール4.97gに溶解し安定剤液を調製した。

#### 【0347】

##### (赤外増感色素液Aの調製)

19.2mgの赤外増感色素1、1.488gの2-クロロ-1-安息香酸、2.779gの安定剤2及び365mgの5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを、31.3mlのMEKに暗所にて溶解し、赤外増感色素液Aを調製した。

#### 【0348】

## (添加液Aの調製)

チウロニウム塩1の50mgを、メタノール5.0gに溶解して添加液Aを調製した。

## 【0349】

## (添加液aの調製)

現像剤-1（本発明に係る銀イオン還元剤）を27.98g、黄色発色性ロイコ染料1を0.7g、1.54gの4-メチルフタル酸、0.48gの前記赤外染料1をMEK110gに溶解し添加液aとした。

## 【0350】

## (添加液bの調製)

1.56gのカブリ防止剤2、3.43gのフタラジンをMEK40.9gに溶解し、添加液bとした。

## 【0351】

## (感光性層塗布液Aの調製)

不活性気体雰囲気下（窒素97%）において、前記感光性乳剤分散液A（50g）及びMEK15.11gを攪拌しながら21℃に保温し、カブリ防止剤1（10%メタノール溶液）390μlを加え、1時間攪拌した。更に、臭化カルシウム（10%メタノール溶液）494μlを添加して20分攪拌した。続いて、前記安定剤液167mlを添加して10分間攪拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液Aを添加して1時間攪拌し、6.4gの前記添加液Aを添加し、この直後に温度を13℃まで降温して更に30分攪拌した。13℃に保温したまま、バインダー樹脂としてブチラール樹脂（Butvar）を13.31g添加して30分攪拌した後、テトラクロロフタル酸（9.4質量%MEK溶液）1.084gを添加して15分間攪拌した。更に攪拌を続けながら、12.43gの添加液a、1.6mlのDesmodurN3300／モーベイ社製の脂肪族イソシアネート（10%MEK溶液）、4.27gの添加液bを順次添加し攪拌することにより感光性層塗布液Aを得た。

## 【0352】

## 《表面保護層塗布液の調製》

MEK 865 g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社製、CAB 171-15) を 96 g、ポリメチルメタクリル酸 (ローム&ハース社製、パラロイド A-21) を 4.5 g、ビニルスルホン化合物 (VSC) を 1.5 g、ベンズトリニアゾールを 1.0 g、F 系活性剤 (旭硝子社製、サーフロン KH 40) を 1.0 g、添加し溶解した。次に下記マット剤分散液 30 g を添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

### 【0353】

(マット剤分散液の調製)

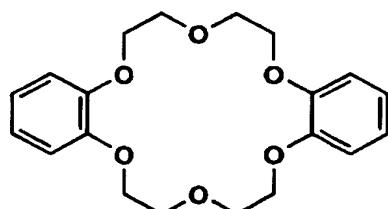
セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社製、7.5 g の CAB 171-15) を MEK 42.5 g に溶解し、その中に、炭酸カルシウム (Speciality Minerals 社製、Super-Pfлекс 200) 5 g を添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて 8000 rpm で 30 min 分散し、マット剤分散液を調製した。

### 【0354】

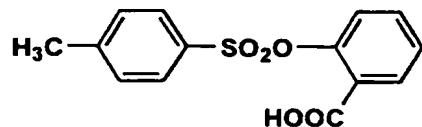


## 【化73】

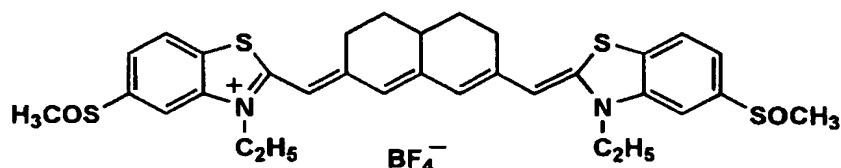
安定剤-1



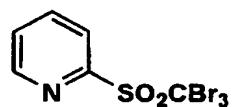
安定剤-2



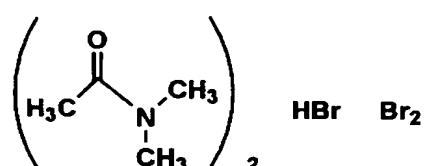
赤外増感色素-1



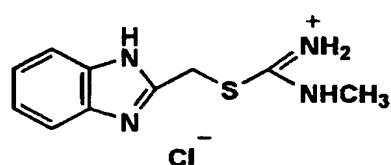
カブリ防止剤-2



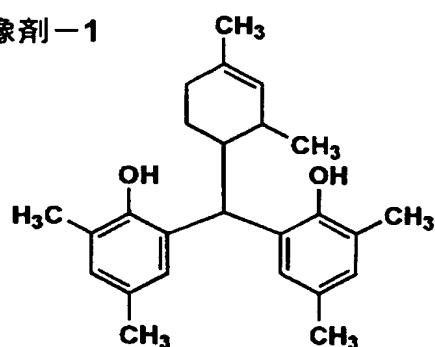
カブリ防止剤-1



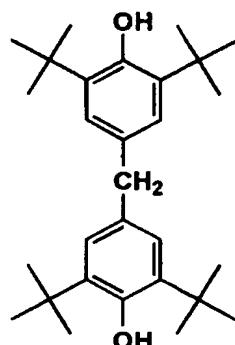
チウロニウム塩-1



現像剤-1



黄色発色性ロイコ染料1



【0355】

《銀塩光熱写真ドライイメージング材料の作製》

## (試料N o. 101の作製)

上記調製した感光性層塗布液Aと表面保護層塗布液とを、公知のエクストルージョン型コーティング機を用いて、前記作製した支持体の下引層b上に、同時に重層塗布することにより試料N o. 101を作製した。なお、表1に記載のシアン発色性染料は添加液aに0.7g添加した。塗布は、感光性層が塗布銀量1.5g/m<sup>2</sup>、表面保護層が乾燥膜厚で2.5μmになる様にして行い、その後、乾燥温度75℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて、10分間乾燥を行った。

## 【0356】

## (試料N o. 102～124の作製)

上記試料N o. 101の作製において、本発明の化合物を表1に記載した組合せになるようにした以外は、試料N o. 101と全く同様にして試料N o. 102～124を作製した。

## 【0357】

尚、本発明の一般式(1)～(4)で表される化合物は、感光性塗布液に、最後の添加剤として添加混合し、30分攪拌した後に塗布を行った。但し、前記4種の化合物は、いずれも1.25質量%の添加溶液を調製し、かつ添加量は4.0gであった。又、本発明の一般式(5-1)～(5-6)で表される硫黄増感剤は、いずれも感光性塗布液の最初に添加攪拌し、その1時間後にカブリ防止剤1を添加した。添加量は5.0×10<sup>-5</sup>モル/A gモルであった。一般式(8)で表される金増感剤は、臭化カルシウム溶液添加の10分後に添加し、この30分後に赤外増感色素液Aを添加した。添加量は1.0×10<sup>-6</sup>モル/A gモルであった。

## 【0358】

【表1】

試料 No.	シアン発色性 ロイコ染料	抑制剤				化学増感剤 一般式	本発明 の内外	
		一般式						
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(8)	
101	CA-3	-	-	-	-	-	-	発明外
102	CA-3	-	-	-	-	5-1-1	-	発明外
103	CA-3	-	-	-	-	5-5-8	-	発明外
104	CA-3	1-48	-	-	-	-	-	発明外
105	CA-3	-	2-23	-	-	-	-	発明外
106	CA-3	-	-	3-21	-	-	-	発明外
107	CA-3	-	-	-	4-5	-	-	発明外
108	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	-	-	発明外
109	CA-3	1-48	-	-	-	5-1-1	-	発明内
110	CA-3	1-48	-	-	-	5-5-8	-	発明内
111	CA-3	-	2-23	-	-	5-1-1	-	発明内
112	CA-3	-	2-23	-	-	5-5-8	-	発明内
113	CA-3	-	-	3-21	-	5-1-1	-	発明内
114	CA-3	-	-	3-21	-	5-5-8	-	発明内
115	CA-3	-	-	-	4-5	5-1-1	-	発明内
116	CA-3	-	-	-	4-5	5-5-8	-	発明内
117	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	5-1-1	-	発明内
118	CA-3	1-81	2-23	3-21	4-5	5-1-1	-	発明内
119	CA-3	1-48	2-24	3-21	4-5	5-1-1	-	発明内
120	CA-3	1-48	2-23	3-1	4-5	5-1-1	-	発明内
121	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-2	5-1-1	-	発明内
122	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	5-5-8	-	発明内
123	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	5-1-1	8-2	発明内
124	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	5-1-1	8-1	発明内
125	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	5-5-8	8-2	発明内
126	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	5-5-8	8-1	発明内
127	CA-5	1-48	2-23	3-21	4-5	5-1-1	8-2	発明内
128	CA-8	1-48	2-23	3-21	4-5	5-1-1	8-2	発明内

【0359】

《露光、現像処理及び各特性値の評価》

(露光及び現像処理)

上記のように作製した各試料を25℃、50%RH（条件A）に10日間保存

した後に、各試料の感光性層塗設面側から、高周波重畠にて波長800～820 nmの縦マルチモード化された半導体レーザ（1本の最大出力35mWを2本合波して最大出力70mWにしたもの）を露光源とした露光機により、レーザ走査による露光を与えた。この際に、試料の露光面と露光レーザ光の角度を75度として画像を形成した。この方法は、当該角度を90度とした場合に比べ、ムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた。

### 【0360】

その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて、試料の表面保護層とヒートドラム表面が接触するようにして、125℃で15秒熱現像処理した後、熱現像感光材料を装置外に搬出した。このときの感光材料供給部から画像露光部までの搬送速度、画像露光部での搬送速度、熱現像部での搬送速度はそれぞれ20mm/secで行った。又上述の露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。

### 【0361】

（感度、カブリ濃度及び最高濃度の測定）

上記のようにして得られた各形成画像を濃度計を用いて濃度測定を行い、横軸—露光量、縦軸—濃度からなる特性曲線を作成した。特性曲線において、相対感度は未露光部分よりも1.0高い濃度を与える露光量の逆数を感度と定義し、カブリ濃度（最小濃度）及び最高濃度を測定した。なお、相対感度は試料No.101の感度を100とする相対値で表した。

### 【0362】

（CIE 1976色空間におけるu\*、v\*の測定）

（R2値条件A）

23℃、50%RH（条件A）に10日間保存した各試料を、図1示す熱現像装置を用いて未露光部、および光学濃度0.5、1.0、1.5を含む4段の現像済みウェッジ試料を作製した。このようにして作製したそれぞれのウェッジ濃度部をCM-3600d（ミノルタ株式会社製）で測定しu\*、v\*を算出した。その際の測定条件は光源としてF7光源、視野角を10°として透過測定モードで測定を行った。横軸をu\*、縦軸をv\*としたグラフ上に測定したu\*、v\*をプ

ロットし線形回帰直線を求め重決定R<sup>2</sup>値条件Aとした。この値は、各濃度における色調の変化の程度を示した値となり、1.0に近いほど、各濃度における色調に変化が少なく好ましいことを示している。

### 【0363】

各試料を40℃、80%RH（条件B）に10日間保存した後に、上記と同じように露光、現像を施し、この時のカブリを求め、条件Aの時との差を求めた。

### 【0364】

生保存カブリ=カブリ（条件B）－カブリ（条件A）

（画像ムラ耐性の評価）

各試料を、上記条件Aで10日放置後、上記感度、カブリの測定と同様の方法で現像処理をした後、得られた画像を目視評価し、下記の基準に則り画像ムラ耐性の評価を行った。

### 【0365】

A：全く画像ムラが認められない

B：凝視すると僅かな画像ムラが認められるが、実用上許容の範囲にある

C：明らかな画像ムラが認められ、実用上問題となる品質である

結果を表2に示す。

### 【0366】

【表2】

試料 No.	カブリ	相対 感度	最高 濃度	色調		生保存カブリ 変化率(%)	画像 ムラ	本発明 の内外
				R <sup>2</sup>	傾き			
101	0.22	100	3.2	0.89	0.65	125	C	発明外
102	0.26	116	3.35	0.80	0.52	155	B	発明外
103	0.25	115	3.4	0.78	0.51	150	B	発明外
104	0.21	90	2.8	0.85	0.60	121	B	発明外
105	0.21	88	2.8	0.86	0.61	122	B	発明外
106	0.21	95	2.9	0.85	0.60	121	B	発明外
107	0.21	85	2.8	0.84	0.62	120	B	発明外
108	0.20	75	2.6	0.82	0.60	123	B	発明外
109	0.18	123	3.5	0.99	0.85	107	A	発明内
110	0.18	121	3.5	0.99	0.84	108	A	発明内
111	0.18	122	3.5	0.99	0.83	108	A	発明内
112	0.18	122	3.5	0.99	0.85	107	A	発明内
113	0.19	128	3.5	0.99	0.82	107	A	発明内
114	0.19	127	3.5	0.99	0.82	108	A	発明内
115	0.18	122	3.5	0.99	0.85	107	A	発明内
116	0.18	121	3.5	0.99	0.87	107	A	発明内
117	0.16	120	3.5	1.00	0.95	106	A	発明内
118	0.16	121	3.5	1.00	0.94	105	A	発明内
119	0.16	121	3.5	1.00	0.95	105	A	発明内
120	0.16	120	3.5	1.00	0.93	106	A	発明内
121	0.16	120	3.5	1.00	0.95	105	A	発明内
122	0.16	121	3.5	1.00	0.96	106	A	発明内
123	0.17	135	3.6	1.00	0.77	109	A	発明内
124	0.17	136	3.6	1.00	0.78	110	A	発明内
125	0.17	134	3.6	1.00	0.77	111	A	発明内
126	0.17	136	3.6	1.00	0.77	110	A	発明内
127	0.17	135	3.6	1.00	0.76	111	A	発明内
128	0.17	135	3.6	1.00	0.77	110	A	発明内

## 【0367】

表2から本発明に係る試料は良好な結果が得られていることがわかる。

(実施例2)

本発明の化合物を表3に記載した組合せになるように、試料N o. 201～2

18を作製した。

### 【0368】

【表3】

試料 No.	シアン発色性 ロイコ染料	抑制剤				化学増感剤		本発明 の内外	
		一般式				一般式			
		(1)	(2)	(3)	(4)	(6)	(8)		
201	CA-3	-	-	-	-	6-2-1	-	発明外	
202	CA-3	-	-	-	-	6-1-4	-	発明外	
203	CA-3	1-48	-	-	-	6-2-1	-	発明内	
204	CA-3	1-48	-	-	-	6-1-4	-	発明内	
205	CA-3	-	2-23	-	-	6-2-1	-	発明内	
206	CA-3	-	2-23	-	-	6-1-4	-	発明内	
207	CA-3	-	-	3-21	-	6-2-1	-	発明内	
208	CA-3	-	-	3-21	-	6-1-4	-	発明内	
209	CA-3	-	-	-	4-5	6-2-1	-	発明内	
210	CA-3	-	-	-	4-5	6-1-4	-	発明内	
211	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	6-2-1	-	発明内	
212	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	6-1-4	-	発明内	
213	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	6-2-1	8-2	発明内	
214	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	6-2-1	8-1	発明内	
215	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	6-1-4	8-2	発明内	
216	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	6-1-4	8-1	発明内	
217	CA-5	1-48	2-23	3-21	4-5	6-2-1	8-2	発明内	
218	CA-8	1-48	2-23	3-21	4-5	6-2-1	8-2	発明内	

### 【0369】

本発明の一般式（1）～（4）で表される化合物の添加は、実施例1に記載した通りに行った。又、本発明の一般式（6-1）と（6-2）で表されるセレン増感剤は、実施例1に記載した一般式（5-1）～（5-6）で表される硫黄増感剤と同じ時期に添加し、添加量は $2.0 \times 10^{-5}$ モル／A gモルであった。一般式（8）で表される金増感剤は、実施例1に記載した通りに行った。

### 【0370】

各試料につき、実施例1と同様な評価を行った。結果を表4に示す。

【0371】

【表4】

試料 No.	カブリ	相対 感度	最高 濃度	色調		生保存カブリ 変化率(%)	画像 ムラ	本発明 の内外
				R <sup>2</sup>	傾き			
201	0.27	100	3.4	0.75	0.51	160	B	発明外
202	0.27	98	3.3	0.76	0.52	162	B	発明外
203	0.19	100	3.4	1.00	0.90	110	A	発明内
204	0.19	101	3.4	1.00	0.89	112	A	発明内
205	0.19	100	3.5	1.00	0.90	110	A	発明内
206	0.19	100	3.5	1.00	0.90	111	A	発明内
207	0.20	105	3.4	1.00	0.85	110	A	発明内
208	0.20	103	3.4	1.00	0.85	110	A	発明内
209	0.19	100	3.4	1.00	0.90	109	A	発明内
210	0.19	101	3.4	1.00	0.91	110	A	発明内
211	0.18	100	3.4	1.00	0.90	105	A	発明内
212	0.18	100	3.4	1.00	0.90	105	A	発明内
213	0.19	125	3.7	0.99	0.88	116	A	発明内
214	0.19	123	3.8	0.99	0.88	115	A	発明内
215	0.19	125	3.7	0.99	0.87	115	A	発明内
216	0.19	124	3.6	0.99	0.88	114	A	発明内
217	0.19	125	3.7	0.99	0.88	115	A	発明内
218	0.19	125	3.7	0.99	0.88	116	A	発明内

【0372】

表4から本発明に係る試料は良好な結果が得られていることがわかる。

(実施例3)

本発明の化合物を表5に記載した組合せになるように、試料No. 301～323を作製した。

【0373】

【表5】

試料 No.	シアン 発色性 ロイコ染料	抑制剤				化学増感剤				本発明 の内外	
		一般式				一般式					
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)		
301	CA-3	-	-	-	-	-	-	7-1-3	-	発明外	
302	CA-3	-	-	-	-	-	-	7-2-1	-	発明外	
303	CA-3	-	-	-	-	-	-	7-3-1	-	発明外	
304	CA-3	-	-	-	-	-	-	7-4-1	-	発明外	
305	CA-3	-	-	-	-	-	-	7-5-1	-	発明外	
306	CA-3	-	-	-	-	-	-	7-6-1	-	発明外	
307	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	-	-	7-1-3	-	発明内	
308	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	-	-	7-2-1	-	発明内	
309	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	-	-	7-3-1	-	発明内	
310	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	-	-	7-4-1	-	発明内	
311	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	-	-	7-5-1	-	発明内	
312	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	-	-	7-6-1	-	発明内	
313	CA-3	1-81	2-23	3-21	4-5	-	-	7-6-1	-	発明内	
314	CA-3	1-48	2-24	3-21	4-5	-	-	7-6-1	-	発明内	
315	CA-3	1-48	2-23	3-1	4-5	-	-	7-6-1	-	発明内	
316	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-2	-	-	7-6-1	-	発明内	
317	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	-	-	7-6-1	8-2	発明内	
318	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	5-1-11	-	7-6-1	8-2	発明内	
319	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	-	6-1-4	7-6-1	8-2	発明内	
320	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	5-1-11	6-1-4	7-6-1	8-2	発明内	
321	CA-3	1-48	2-23	3-21	4-5	5-1-11	6-1-4	7-6-1	-	発明内	
322	CA-5	1-48	2-23	3-21	4-5	5-1-11	6-1-4	7-6-1	8-2	発明内	
323	CA-8	1-48	2-23	3-21	4-5	5-1-11	6-1-4	7-6-1	8-2	発明内	

## 【0374】

本発明の一般式(1)～(4)で表される化合物の添加は、実施例1及び実施例2に記載した通りに行った。又、本発明の一般式(7-1)と(7-6)で表されるテルル増感剤は、実施例1に記載した一般式(5-1)～(5-6)で表される硫黄増感剤と全く同様に添加溶液を調製し、臭化カルシウム溶液添加の10分後に添加し、この10分後に本発明の一般式(8)で表される金増感剤を添加し、更に30分後に赤外増感色素液Aを添加した。テルル増感剤の添加量は $1.0 \times 10^{-5}$ モル/A gモルであった。一般式(8)で表される金増感剤の添加量は、実施例1及び2に記載した通りに行った。

## 【0375】

各試料につき、実施例1と同様な評価を行った。結果を表6に示す。

## 【0376】

【表6】

試料 No.	カブリ	相対 感度	最高 濃度	色調		生保存カブリ 変化率(%)	画像 ムラ	本発明 の内外
				R <sup>2</sup>	傾き			
301	0.27	100	3.5	0.51	0.49	168	B	発明外
302	0.28	99	3.5	0.51	0.51	170	B	発明外
303	0.28	100	3.5	0.51	0.50	170	B	発明外
304	0.29	98	3.5	0.51	0.49	171	B	発明外
305	0.28	98	3.5	0.51	0.51	170	B	発明外
306	0.28	100	3.5	0.51	0.50	170	B	発明外
307	0.21	100	3.5	1.00	0.91	115	A	発明内
308	0.20	101	3.5	1.00	0.90	114	A	発明内
309	0.21	100	3.5	1.00	0.91	115	A	発明内
310	0.21	103	3.5	1.00	0.91	116	A	発明内
311	0.20	100	3.5	1.00	0.92	115	A	発明内
312	0.21	100	3.5	1.00	0.91	115	A	発明内
313	0.21	101	3.5	1.00	0.91	117	A	発明内
314	0.21	100	3.5	1.00	0.88	115	A	発明内
315	0.21	100	3.5	1.00	0.91	115	A	発明内
316	0.20	100	3.5	1.00	0.91	114	A	発明内
317	0.21	120	3.8	0.99	0.88	120	A	発明内
318	0.21	135	3.9	0.99	0.89	121	A	発明内
319	0.20	145	4.0	0.99	0.88	120	A	発明内
320	0.21	160	4.0	0.99	0.88	120	A	発明内
321	0.20	130	3.9	0.99	0.88	122	A	発明内
322	0.21	159	4.0	0.99	0.90	120	A	発明内
323	0.21	158	4.0	0.99	0.88	120	A	発明内

## 【0377】

表6から本発明に係る試料は良好な結果が得られていることがわかる。

## 【0378】

## 【発明の効果】

本発明により、低カブリ、高感度で最高濃度が高く、かつ長期間保存したとき

のカブリ濃度の上昇が抑制され、しかも画像色調に優れ、更に迅速熱現像適性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することができた。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

熱現像処理装置の具体例を示す図である。

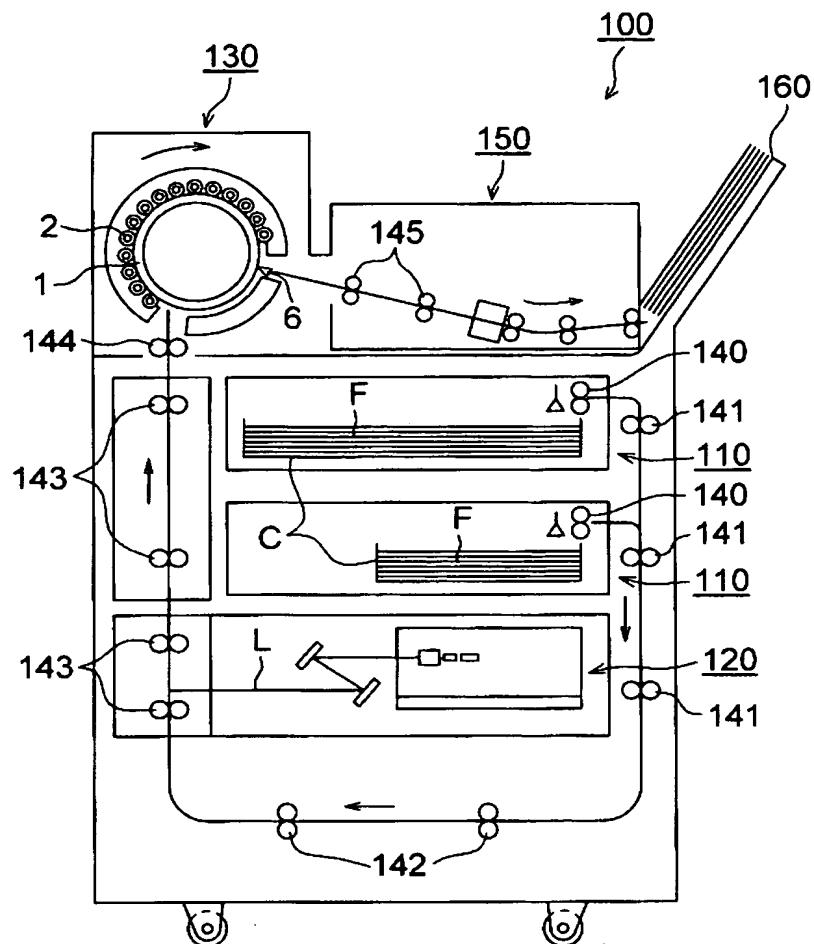
#### 【符号の説明】

- 1 ヒートドラム
- 2 対向ローラ
- 6 剥離爪
- 100 热現像処理装置
- 110 給送部
- 120 露光部
- 130 热現像部
- 140 供給ローラ対
- 141, 142, 143, 145 搬送ローラ対
- 144 供給ローラ対
- 150 冷却部
- 160 集積部
- F フィルム
- C フィルムトレイ
- L レーザビーム

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低カブリ、高感度で最高濃度が高く、かつ長期間保存したときのカブリ濃度の上昇が抑制され、しかも画像色調に優れ、更に迅速熱現像適性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を設けてなる銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、シアノ発色性ロイコ染料及び特定構造の抑制剤を含有し、該感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されていることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【選択図】 図1

**認定・付加情報**

特許出願の番号	特願2002-342196
受付番号	50201783278
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年11月27日

**<認定情報・付加情報>**

【提出日】	平成14年11月26日
-------	-------------

次頁無

特願2002-342196

出願人履歴情報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2003年 8月21日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社